EM F26

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

1958 ОКТ 15

Т. XXII № 9

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Н. АДАМОВ, М. Г. ВЕСЕЛОВ и Т. К. РЕБАНЕ

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В простейшем варианте модели свободных электронов (СЭ) принимается, что π-электроны молекулы свободно движутся вдоль линий, образующих структурную сетку химических связей между атомами. На основе такого представления рядом авторов производились расчеты поляризуемости и диамагнитной восприимчивости π-электронов. При этом в [1—3] допускались дополнительные упрощения и пренебрежения, которые в ряде случаев существенно влияют на результаты. Нам удалось в рамках этой модели произвести точные расчеты названных выше свойств.

1. Расчеты поляризуемости α атомов и молекул обычно производятся при помощи теории возмущений и сводятся к нахождению поправки первого приближения для волновой функции. Решение этой задачи приводит к известной дисперсионной формуле для α в виде бесконечной суммы:

$$\alpha_n(\omega) = 2\sum_k{}' \frac{\omega_{kn}\,|x_{kn}|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \qquad (1)$$

В модели СЭ поправка для функции первого приближения, а следовательно, и формула поляризуемости получены нами в конечном виде *. Так, для электрона в одномерном потенциальном ящике длины L получаем

$$\alpha_n(\omega) = \frac{4E_n}{L\omega^4}\left[p_n \frac{(-1)^n - \cos p_n L}{\sin p_n L} + q_n \frac{(-1)^n - \cos q_n L}{\sin q_n L}\right] - \frac{1}{\omega^2}, \qquad (2)\ **$$

где

$$p_n = \sqrt{2(E_n - \omega)}, \quad q_n = \sqrt{2(E_n + \omega)}, \quad E_n = \frac{\pi^2 n^2}{2L^2}, \quad n = 1,\ 2, \ldots$$

Отсюда статическая поляризуемость

$$\alpha_n(0) = \frac{L^4}{12\pi^4 n^2}(15 - \pi^2 n^2) \qquad (3)$$

получается отрицательной для всех возбужденных одноэлектронных состояний.

Мы использовали формулы (2) и (3) для расчета π-электронной продольной поляризуемости полиенов $C_{2n}H_{2n+2}$, моделируя последние плоской

---

* Для статического случая можно было бы не пользоваться теорией возмущений, так как в этом случае точные волновые функции выражаются через известные функции Эйри.

** Формула (2) может быть получена и непосредственно из (1) при помощи формулы Ватсона:

$$\sum_k f(k) = -\pi \sum_{z_k} \mathrm{Res}\,[f(z_k)\,\mathrm{ctg}\,\pi z],$$

где z_k — полюсы $f(z)$.

ломаной линией. Результаты приводятся в табл. 1 наряду с результатами более грубых расчетов Болтона [1].

Точное решение задачи о поляризуемости электронов получено также для моделей кольца и правильного шестиугольника, которыми моделируется молекула бензола. Для шести электронов в кольце радиуса R получаем формулу:

Таблица 1

n	$\alpha(\omega_D)$	$\alpha(0)$	$\alpha(0)$, согласно [1]
2	66	54	—
3	296	204	300
4	540	513	664
5	12329	1032	1228

$$\alpha(\omega) = \frac{12R^4}{9 - 4R^4\omega^2}, \qquad (4)$$

откуда при $R = \frac{3a}{\pi}$, где a — длина С—С-связи, $\alpha(\omega_D)=56{,}3$, $\alpha(0)=50{,}7$. Для шестиугольной модели получаем $\alpha(0) = 47$. Сопоставляя с экспериментальным значением $\alpha = 55$ для молекулы бензола, мы видим, что на долю σ-связей остается слишком малая величина поляризуемости, т. е. расчет дает преувеличенные значения подвижности π-электронов.

Суммируя по (1) поляризуемости $2n$ электронов в основном состоянии системы, приходим к выражению:

$$\alpha = 4\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=n+1}^{\infty}\frac{|x_{ik}|^2}{E - E_i}. \qquad (5)$$

Ограничиваясь в этой сумме одним членом, отвечающим минимальному возбуждению, получаем приближенную формулу:

$$\alpha = 4\frac{|x_{n,n+1}|^2}{E_{n+1} - E_n}, \qquad (6)$$

которая в модели СЭ практически дает те же результаты, что и точная.

2. В рамках разветвленной одномерной модели свободного электрона нами разработана простая математическая схема, позволяющая точно определить волновые функции и спектр энергии π-электронов в магнитном поле. Одномерная волновая функция π-электрона на каждой отдельной сопряженной связи удовлетворяет волновому уравнению

$$\left[\frac{\left(p_s + \frac{e}{c}A_s\right)^2}{2m} + V(s)\right]\psi = E\psi, \qquad (7)$$

где A_s — проекция векторного потенциала на рассматриваемую связь. В случае однородного магнитного поля можно показать, что общее решение волнового уравнения (7) имеет вид:

$$\psi = \exp\left(-\frac{ie}{ch}A_s s\right)\psi_0, \qquad (8)$$

где ψ_0 есть общее решение уравнения (7) в отсутствии магнитного поля.

Используем также условия непрерывности одномерной волновой функции в узлах сетки сопряженных связей:

$$\psi_1 = \psi_2 = \ldots = \psi_N \qquad (9)$$

и дополнительные условия, налагаемые на значения производных в окрестности узла. Из требования самосопряженности оператора энергии находится вид этих условий:

$$\sum_{l=1}^{N}\left(\psi_l' + \frac{ie}{ch}A_l\psi\right) = K\psi, \quad K = K^*. \qquad (10)$$

В случае, когда одномерный потенциал на сетке сопряженных связей всюду равен нулю, задача сводится к определению собственных векторов эрмитовой матрицы:

$$W\psi = 0, \tag{11}$$

имеющей элементы

$$W_{lm} = -N_l\delta_{lm}\cos\sqrt{\frac{2mE}{h^2}}a + (1-\delta_{lm})\,\eta_{lm}\exp\left(\frac{ie}{ch}HS_{lm}\right). \tag{12}$$

Компоненты j-го собственного вектора матрицы W совпадают со значениями j-ой одномерной волновой функции у отдельных атомов С, входящих в сопряженную систему. Обозначения: N_l — число атомов С, соседних с атомом C_l; a — средняя длина сопряженной связи С — С; δ_{lm} — символ Кронекера; $\eta_{lm} = 1$ или 0, смотря по тому, связаны ли атомы C_l и C_m между собой или нет; S_{lm} — площадь треугольника, вершины которого лежат у атомов C_l, C_m и в начале координат; H — напряженность магнитного поля. Спектр энергии π-электронов в магнитном поле (а вместе с тем и их диамагнитная восприимчивость) определяются из векового уравнения:

$$\det W = 0. \tag{13}$$

По этому методу нами вычислялась π-электронная диамагнитная восприимчивость в перпендикулярном магнитном поле для ряда ароматических молекул. Результаты представлены в табл. 2 (графа *a*) вместе с результатами расчетов по методу молекулярных орбит — линейных комбинаций атомных орбит, без учета (графа *b*) и с учетом (графа *c*) интегралов неортогональности. За единицу принята электронная диамагнитная восприимчивость бензола в перпендикулярном магнитном поле.

Таблица 2

Молекула	Теория			Эксперимент
	a	*b*	*c*	
Нафталин	2,011	2,185	2,219	2,06—2,11
Азулен	2,142	2,256	2,269	2,38
Пентален	—2,840	—2,778	—2,526	—
Гептален	—9,495	—8,340	—9,926	—
Антрацен	3,077	3,448	3,530	3,08—3,38
Стирол	0,870	0,919	0,923	0,73—1,00
Фенилбутадиен	0,848	0,903	0,902	—
Фульвен	0,133	0,076	0,196	—
Гептафульвен	0,009	0,157	—0,073	—
Дифенил	1,777	1,868	1,876	1,74—2,00
Стильбен	1,686	1,794	1,801	1,61—1,65
Дифенилбутадиен	1,670	1,760	1,767	1,41—1,89
Дифульвен	—1,250	—2,092	—1,565	—

Таблица показывает, что метод расчета диамагнитной восприимчивости ароматических молекул достаточно чувствителен, чтобы отражать влияние деталей структуры системы сопряженных связей (числа звеньев ароматических циклов, длины присоединенных цепочек) и в смысле точности не уступает методу молекулярных орбит.

Полезным является и другое представление π-электронной диамагнитной восприимчивости, имеющее в случае альтернантных углеводородов вид:

$$\chi = \frac{h^2}{ma^2}\int_0^1 \frac{dz}{z}\,R\left[i\left(z-\frac{1}{z}\right)\right], \tag{14}$$

где R — рациональная дробь от своего аргумента, числитель и знаменатель которой суть полиномы одинаковой четности. При помощи этой формулы вычислялись предельные значения π-электронной диамагнитной восприимчивости ароматических молекул типа стирола, дифенила и трифенилметила в случае, когда длины присоединенных цепочек стремятся к бесконечности. Соответствующие предельные значения для молекул трех указанных типов равны 0,8109, 1,6218 и 2,4327.

Разработанный нами метод расчета диамагнитной восприимчивости может быть распространен и на случай переменного одномерного потенциала $V(s)$, позволяя учитывать влияние внутримолекулярного периодического поля, а также отклонения от периодичности (гетероатомы, неполная выравненность сопряженных связей).

3. Исходя из матричной формулировки задачи, мы исследовали связь метода свободных электронов с методом молекулярных орбит. Оказалось, что общее соответствие спектров энергии и волновых функций π-электронов в этих методах, найденное ранее, сохраняется также и в магнитном поле. Отсюда вытекает также приближенное равенство, связывающее эффективную массу электрона в модели свободного электрона с геометрическими характеристиками сопряженной системы и с резонансным интегралом β метода молекулярных орбит:

$$m^* = -\frac{ch^2}{N\beta a^2}. \qquad (15)$$

Значения коэффициента c, определенные различными способами, лежат в пределах 1,23—1,57 и $m^* \approx m$.

Из соответствия спектров энергии с помощью результатов полуэмпирического метода Паризера, Парра и Попла [4] показывается, что глубина дна потенциального ящика в месте расположения атома j в модели свободного электрона дается равенством:

$$V_j = \frac{1}{2}[(2-q_j)I_j + q_j\varepsilon_j] - N_j\beta. \qquad (16)$$

Обозначения: q_j — электронный заряд атома j; I_j и ε_j — потенциалы ионизации и электронного сродства этого же атома; N_j — число его соседей. С помощью (16) обосновывается полуэмпирическое правило, предложенное Веселовым и Рекашевой [5], связывающее форму дна потенциального ящика в случае сопряженных молекул, содержащих гетероатомы, с потенциалами электронного сродства и ионизации отдельных атомов.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Bolton H., Trans. Faraday Soc., 50, 1265 (1954).
2. Nathans M. W., J. Chem. Phys., 20, 741 (1952).
3. Волькенштейн М. В., Боровинский Л. А., Докл. АН СССР, 85, 977 (1952).
4. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953); Pople J. A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
5. Веселов М. Г., Рекашева Т. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 5, 149 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. А. БОРОВИНСКИЙ

РАСЧЕТЫ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Доклад посвящен двум вопросам: расчету спектра поглощения бензола на основе металлической модели с учетом периодического потенциала и взаимодействия π-электронов и рассмотрению условий сшивания волновых функций в расчетах молекул, содержащих разветвленные цепочки связей C — C.

1. В качестве модели молекулы бензола возьмем окружность (рис. 1), радиус которой равен $R = \frac{6a}{2\pi}$ (где a — длина связи C — C). Потенциальную энергию π-электрона зададим вдоль окружности в виде

$$V = V_0 \cos 6\varphi.$$

Оператор взаимодействия пары электронов может быть для больших расстояний записан в виде

$$U_{ik} = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}.$$

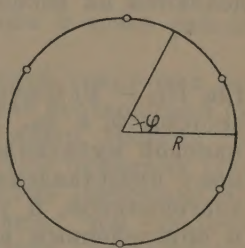


Рис. 1. Модель молекулы бензола. Точками отмечены положения ядер углерода

Для малых расстояний в случае одномерной модели эта формула непригодна, так как приводит к расходимости обменных и кулоновских интегралов. Для устранения расходимостей необходимо учесть конечную ширину потенциального ящика. Введем параметр r_0, который по физическому смыслу может рассматриваться как среднее расстояние электрона от линии, проходящей через ядра углерода. Оператор взаимодействия двух электронов запишем в виде:

$$U_{ik} = \frac{e_0^2}{\sqrt{|r_1 - r_k|^2 + r_0^2}}. \tag{1}$$

Для круговой модели молекулы бензола этот оператор принимает вид:

$$U_{ik} = \frac{e_0^2}{2R\sqrt{\sin^2\frac{\varphi_i - \varphi_k}{2} + u^2}}, \tag{1a}$$

где $u = \frac{r_0}{2R}$.

Гамильтониан системы шести π-электронов бензола имеет вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{6}\frac{d^2}{d\varphi_i^2} + V_0\sum_{i=1}^{6}\cos 6\varphi_i + \frac{e_0^2}{2R}\sum_{6\geqslant i>k}\sum_{k=1}^{6}\frac{1}{\sqrt{\sin^2\frac{\varphi_i - \varphi_k}{2} + u^2}}. \tag{2}$$

Для определения спектра бензола нужно определить собственные значения оператора (2). Волновые функции системы шести π-электронов будем считать зависящими только от координат φ. Эти функции должны быть подчинены определенным условиям симметрии [1] относительно перестановок координат φ_i. Условия симметрии различны для разных значений результирующего спина, поэтому энергии уровней зависят от значения спина системы. Для определения собственных значений оператора (2) образуем систему функций, удовлетворяющих условиям симметрии, и будем искать собственные функции оператора (2) в виде разложения по этой системе. Эта задача может быть выполнена следующим образом. Возьмем ортонормированную систему одноэлектронных функций, обладающих нужными свойствами периодичности; в качестве таких функций удобнее всего взять функции:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} l^{i\varphi k}; \quad (k = 0,\ 1,\ -1\ldots).$$

Набор из шести функций ψ_k образует конфигурацию. В соответствии с принципом Паули каждая функция может входить в конфигурацию не более двух раз. Из шести функций ψ_k по методам, указанным в работе [2], могут быть построены функции системы, удовлетворяющие условиям симметрии. Каждой конфигурации соответствует, вообще говоря, несколько линейно-независимых функций, число которых определяется спином системы и числом неспаренных электронов. Функции системы, относящиеся к разным конфигурациям, ортогональны автоматически, функции системы одной конфигурации могут быть ортогонализованы при помощи соответствующего линейного преобразования. Уровни энергии системы определяются из векового уравнения:

$$|H_{ik} - \lambda\delta_{ik}| = 0, \tag{3}$$

где H_{ik} — матричный элемент оператора H, соответствующий функциям системы ψ_i и ψ_k. Взаимодействовать будут только конфигурации одинаковой мультиплетности и относящиеся к одному и тому же неприводимому представлению группы D_{6h}. Поэтому матрица H_{ik} является квазидиагональной, и уравнение (3) распадается на уравнения, относящиеся к определенным видам симметрии и значениям спина системы π-электронов. При вычислении матричных элементов оператора (3) члены, связанные с кинетической и потенциальной энергией электрона, находятся элементарно. Члены, соответствующие взаимодействию электронов, выражаются через интегралы вида

$$I_m = \int_0^{\pi} \frac{\cos 2\beta m}{\sqrt{\sin^2\beta + u^2}}\, d\beta,$$

которые при определенных значениях эмпирического параметра u находятся путем численного интегрирования. Практический интерес представляет только вычисление наименьших корней векового уравнения для каждого вида симметрии. Число конфигураций каждого вида симметрии, играющих заметную роль благодаря взаимодействию электронов, достигает 13—15. Кроме того, ряд конфигураций следует учитывать в связи с наличием периодического потенциала. Опуская детали расчета [3], приводим в таблице конечные результаты. Энергии переходов даны в условных единицах, равных

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2mR^2} = 2{,}17\ \text{eV}.$$

Значения эмпирических параметров:

$$V_0 = 5{,}5 \text{ усл. един.}; \quad u = 0{,}18.$$

Для иллюстрации роли конфигураций высокой энергии во втором столбце таблицы приводим результаты расчета, в котором положение конфигураций учитывалось лишь в тех случаях, когда две конфигурации имеют одну и ту же энергию, наименьшую для конфигураций данного вида симметрии. В третьем столбце приведены энергии уровней, рассчитанные с учетом конфигураций высокой энергии. Без учета взаимодействия π-электронов для всех шести переходов расчет дает одно и то же значение частоты. Как видно из четвертого столбца таблицы, результаты удовлетворительно совпадают с опытом для всех переходов, кроме перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$. Сравнение данных второго, третьего и четвертого столбцов показывает, что учет конфигураций высокой энергии улучшает совпадение с опытом.

Симметрия уровня	Энергия, eV		
	вычисленная		измеренная
$^1A_{1g}$	(0)	(0)	—
$^1B_{2u}$	3,17	2,26	2,17 [5]
$^1B_{1u}$	3,67	2,76	2,75 [4]
$^1E_{1u}$	5,88	4,86	3,12 [4]
$^3B_{1u}$	1,63	1,32	1,75 [6]
$^3B_{2u}$	2,56	2,25	2,51 [4]
$^3E_{1u}$	2,15	2,38	2,22 [7]

2. Для расчета молекул с разветвленными связями C — C необходимо установить условия сшивания функций и их производных в точках разветвления. Обычно эти условия записываются в виде:

$$\psi(x_1 p) = \psi(x_2 p) = \psi(x_3 p), \tag{4а}$$

$$\left[\frac{d\psi(x_1)}{dx_1} + \frac{d\psi(x_2)}{dx_2} + \frac{d\psi(x_3)}{dx_3}\right]_p = K\psi(x_p), \tag{4б}$$

где $\psi(x_{1p})$, $\psi(x_{2p})$, $\psi(\psi_{3p})$ — значения волновой функции в точке разветвления.

Произведенные нами расчеты энергетических уровней некоторых молекул и свободных радикалов показали, что применение соотношений (4) приводит к ряду парадоксальных выводов. Так, например, энергия системы π-электронов, рассчитанная для модели молекулы бифенила (два кольца, соединенные перемычкой), оказывается больше, чем энергия π-электронов в двух несвязанных кольцах. Получается, что сопряжение бензольных колец увеличивает энергию π-электронов. Этот и другие парадоксы [8] побудили нас критически рассмотреть условия (4).

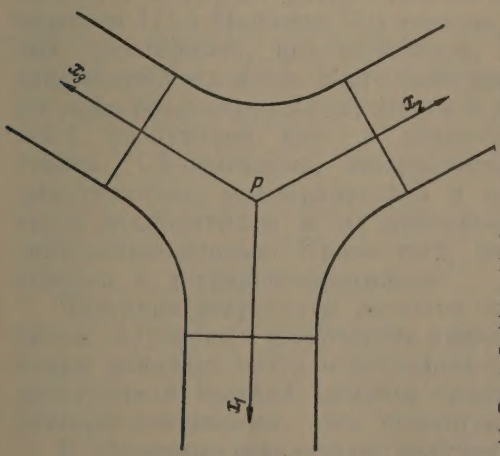


Рис. 2

Применение одномерной модели основано на возможности выделения в волновой функции множителя, характеризующего движение π-электронов вдоль связей C — C. В качестве одномерной волновой функции можно рассматривать значение волновой функции на оси потенциального ящика. Одномерная волновая функция подчиняется уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \tag{5}$$

Вблизи разветвления разделение переменных невозможно, и одномерная волновая функция не удовлетворяет уравнению (5); поэтому нет оснований считать, что решения уравнения (5), экстраполированные в область точки разветвления, принимают в этой точке одинаковые значения. В связи с этим мы считаем условия (4) ошибочными.

С целью установления условий сшивания функций мы рассмотрели двухмерную модель области разветвления (рис. 2).

Решения двухмерного уравнения Шредингера в ветвях представляются в форме произведения двух синусоид, зависящих соответственно от поперечной и продольной координат. В области разветвления решение ищется численно методом сеток. Требование непрерывности волновой функции и ее производной по продольной координате позволяет установить соотношения между значениями волновой функции и производной на границах области разветвления и ветвей. Эти соотношения имеют вид:

$$\left.\frac{d\psi}{dx_1}\right|_{x_1=b} = \frac{1}{b}\{p\psi|_{x_1=b} + q[\psi|_{x_2=b} + \psi|_{x_3=b}]\}. \qquad (6)$$

(Два других соотношения получаются из (6) циклической перестановкой индексов.)

В формуле (6) b — ширина потенциального ящика, p, q — численные коэффициенты, для которых мы получили значения: $p = 1{,}84$; $q = 0{,}91$.

Координаты x_1, x_2, x_3 отсчитываются вдоль ветвей от точки пересечения их осей P. Величина b выбирается эмпирически.

В нашей следующей работе мы предлагаем на основе соотношений (6) произвести расчеты спектров поглощения и распределения электронной плотности в молекулах полициклических углеводородов.

Цитированная литература

1. Фок В. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **10**, 961 (1940).
2. Абаренков И. В., Вестн. Ленингр. ун-та, *10*, вып. 2, 43 (1956).
3. Боровинский Л. А., Оптика и спектроскопия, **4**, 156 (1958).
4. Klevens H. B., Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 470 (1949).
5. Броуде В. Л., ПрихотькоА. Ф., Медведев В. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 666 (1951).
6. Pesteil P., Pesteil L., Compt. rend. Acad. Sci., **240**, 1987 (1955).
7. Pesteil P., Pesteil L., Zmerli A., Ibid., **241**, 29 (1956).
8. Боровинский Л. А., Оптика и спектроскопия, **4**, 526 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. М. СВЕРДЛОВ, М. Г. БОРИСОВ, Ю. В. КЛОЧКОВСКИЙ, Е. П. КРАЙНОВ, В. С. КУКИНА, Н. В. ТАРАСОВА

ТЕОРИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. В настоящее время накоплен громадный экспериментальный материал по колебательным спектрам непредельных соединений. Представляет интерес произвести теоретическое обобщение имеющихся экспериментальных данных в двух направлениях: во-первых, теоретически установить характеристические частоты, специфичные для различных структурных групп, включающих в себя двойную связь, что имеет важное прикладное значение (в частности, выяснить зависимость частот, связанных с группой $\diagup C{=}C \diagdown$ от положения двойной связи в цепи, от степени разветвленности в цепи, от числа и положения двойных связей; влияние включения двойной связи в кольцо); во-вторых, рассмотреть проблему о взаимном влиянии структурных элементов, входящих в состав непредельных соединений, что весьма актуально для теории химического строения (в частности, влияние алкилзамещения и галоидозамещения на силовое поле этилена, кумулирование двойных связей и т. д.).

Для решения указанных проблем нами был произведен теоретический расчет частот нормальных колебаний и постоянных потенциальной энергии (на основе применения методов теории малых колебаний многоатомных молекул, в форме, разработанной Волькенштейном, Ельяшевичем, Степановым [1] и Маянцем [2]) этилена и простейших представителей олефинов, диолефинов, циклоолефинов, алленовых углеводородов, галоидозамещенных этиленов. Всего было рассмотрено 39 молекул этилен и шесть его дейтерозамещенных, пропилен и дейтеропропилен, бутен-1, 3-метил-бутен-1, изобутилен, цис- и транс-бутен-2, триметилэтилен, тетраметилэтилен, 1,4-пентадиен, циклопентен, аллен и тетрадейтероаллен, 1,1-диметилаллен, монобромэтилен и семь его дейтерозамещенных, цис- и транс-дихлорэтилен и их дейтерозамещенные, 1,1-дифторэтилен и его дейтерозамещенные. Кроме того, рассмотрена электрооптика колебаний этилена и тетрадейтероэтилена.

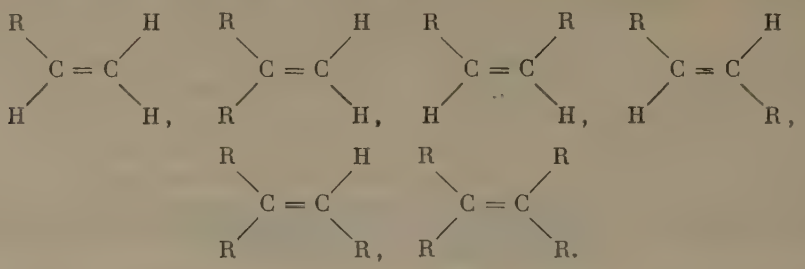
Частично результаты расчетов опубликованы ранее [3], некоторые из вновь полученных результатов приводятся в данной работе. Вековые уравнения решались методом последовательной диагонализации и при помощи электронной счетной машины (циклопентен, тип симметрии A_1 и B_1; дейтеробромэтилены, тип симметрии A_1)*.

2. Основные результаты, полученные в работе, сводятся к следующему.

А. Замещение атомов водорода в этилене алкилрадикалами почти не изменяет силового поля оставшейся этиленовой группы, так же как и алкилрадикалов. Что касается влияния алкилзамещения на спектр, то здесь основное значение имеет геометрическое расположение алкилради-

* Пользуемся случаем, чтобы выразить благодарность научным сотрудникам Физического института АН СССР М. М. Сущинскому и Р. Н. Подловченко за решение этих уравнений на электронной счетной машине.

калов относительно двойной связи:



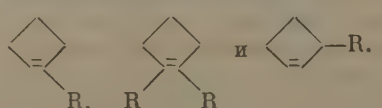
Каждый из этих шести классов олефинов характеризуется своим определенным набором характеристических частот. Этот вывод хорошо подтверждается экспериментальными данными по спектрам более чем 90 олефинов. Дальнейшее подтверждение и обоснование эти результаты получили при расчете следующих более сложных представителей указанных гомологических рядов, в частности, бутен-1. Используя результаты расчета бутен-1 и результаты Степанова [1] по расчетам спектров нормальных парафинов, удалось разобраться в спектрах всех молекул ряда $RCH{=}CH_2$ вплоть до ундецен-1.

Рассмотрен вопрос о влиянии разветвления в цепи на спектр: если в цепи имеется разветвление вдали от двойной связи, характеристичность колебаний атомов, связанных с двойной связью, не нарушается; если же разветвление имеется у атома углерода, смежного с двойной связью (например 3-метилбутен-1), то это уже сказывается на характеристичности ряда колебаний.

Б. Расчет соединений, содержащих несколько двойных связей, показал, что при наличии в молекуле двух двойных связей, разделенных по крайней мере двумя ординарными связями (например, 1,4-пентадиен), для расчета колебательных спектров можно использовать силовые постоянные бутен-1. Отсюда следует, что в этом случае двойные связи почти не влияют одна на другую. Большинство частот, характеристичных для моноалкилзамещенных этилена, характеристичны также и в случае диолефинов. В частности, удалось полностью интерпретировать колебательный спектр диаллила.

В отличие от этого, при кумулировании двойных связей происходит некоторое изменение силового поля этиленовой группы. Расчет 1,1-диметилаллена показал, что для расчета колебательных спектров алкилзамещенных аллена могут быть использованы силовые постоянные аллена и парафинов. Установлены характеристические частоты диалкилзамещенных аллена.

В. На основе расчета частот колебаний циклопентена впервые удалось полностью интерпретировать спектр комбинационного рассеяния молекулы. Результаты расчета приводят к выводу, что, во-первых, в качестве хорошего нулевого приближения при расчетах циклоолефинов могут быть использованы силовые постоянные ациклических олефинов; во-вторых, что тяжелое углеродное кольцо циклопентена не является плоским, а несколько изогнуто (однако излом кольца сравнительно невелик). Расчет спектра циклопентена позволил установить характеристические частоты алкилзамещенных циклопентена типа



Г. Произведен теоретический расчет частот и силовых постоянных некоторых бром-, хлор- и фторзамещенных этилена, для которых имеются достаточно полные данные для спектров дейтерозамещенных молекул,

вследствие чего силовые постоянные могут быть вычислены с высокой степенью точности. Хорошее совпадение вычисленных и наблюденных частот служит подтверждением правильности всей системы постоянных. Замещение атомов водорода в этилене атомами галоида (Br, Cl, F) не приводит к существенному изменению силового поля оставшейся этиленовой группы (прочность связи C — H повышается на 2—3%), так же как и связей углерод — галоид. Отсюда можно сделать вывод, что полученные из расчета силовые постоянные могут быть использованы в качестве хорошего нулевого приближения для расчета колебательных спектров остальных бром-, хлор- и фторзамещенных этилена. Наиболее сильное влияние оказывает присоединение к двойной связи атомов фтора,— это приводит к повышению прочности двойной связи приблизительно на 10%.

Силовые поля цис- и транс-дихлорэтилена незначительно отличаются одно от другого. Отличие их спектров вызвано главным образом различной симметрией молекул.

По сравнению с галоидозамещенными насыщенных углеводородов прочность связей C — Br, C — Cl и C — F в непредельных соединениях несколько увеличивается.

Д. По методике Волькенштейна и Ельяшевича [1] произведен расчет интенсивностей и поляризаций в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения этилена и тетрадейтероэтилена. Выведены общие формулы для производных дипольного момента по нормальным координатам $\frac{\partial P_i}{\partial Q_j}$, следа и анизотропии производной тензора поляризуемости b'_i и g'_i (валентно-оптическая схема в нулевом приближении). С помощью недавно появившихся экспериментальных данных [4] для абсолютных интегральных интенсивностей инфракрасных полос этилена и C_2D_4 были определены численные значения дипольного момента μ_{CH} и производной дипольного момента μ'_{CH} по естественной координате q (изменению длины связи C — H). Расчет показал неприменимость валентно-оптической схемы в нулевом приближении, ибо для колебаний разных типов симметрии B_{1u}, B_{2u} и B_{3u} получаются различные значения μ_{CH} и μ'_{CH}, что не имеет физического смысла. В связи с этим впервые был проведен расчет $\frac{\partial P_i}{\partial Q_j}$ в первом приближении валентно-оптической схемы, причем оказалось, что в этом случае получаются одинаковые значения μ_{CH} и μ'_{CH} для колебаний всех типов симметрии, как это и должно быть

Таким образом, расчет показал, что для вычисления интенсивностей в инфракрасных спектрах валентно-оптическая схема применима только в первом приближении.

Саратовский автодорожный
институт
Всесоюзный автодорожный
заочный институт

Цитированная литература

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. I и II.— ГИТТЛ, 1949.
2. Маянц Л. М., Тр. Физ. ин-та АН СССР, 5, 63 (1950).
3. Свердлов Л. М., Пахомова Н. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 64 (1954); Свердлов Л. М., Виноходова О. Н., Докл. АН СССР, 100, 34 (1955); Свердлов Л. М., Докл. АН СССР, 106, 80(1956); Оптика и спектроскопия, 1, 752 (1956); Докл. АН СССР, 112, 706 (1957); Оптика и спектроскопия, 2, 540 (1957); Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, 278.— Изд. Львовского гос. ун-та, 1957.
4. Golike R., Mills J., Person W., Crauford B., J. Chem. Phys., 25, 1266 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. И. СОБЕЛЬМАН

О КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В теории молекулярных спектров обычно исходят из следующего выражения для волновой функции молекулы [1, 2]:

$$\Psi_n^v(\mathbf{r}, Q) = \psi_n(\mathbf{r}, Q)\, U_n^v(Q). \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{r}$ — координаты электронов, Q — нормальные координаты ядер, индексы n, v характеризуют соответственно электронное и колебательное состояния. В нулевом приближении таким образом рассматривается неравновесная конфигурация ядер, поэтому электронная функция $\Psi_n(\mathbf{r}, Q)$ зависит от координат ядер, как от параметров.

Представляется возможным существенно упростить волновые функции нулевого приближения. В случае рассеяния взаимодействие молекул со светом целиком определяется электронами, так как взаимодействие ядер с излучением пренебрежимо мало. Энергия поля излучения передается ядрам посредством электронной системы и через нее, в результате кулоновского взаимодействия электронов и ядер. Будем исходить поэтому из равновесной конфигурации ядер, рассматривая взаимодействие электронов со смещением ядер в качестве возмущения *.

Пусть функция $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r})$ соответствует равновесной конфигурации ядер $\mathbf{R}$. Если ядра получают некоторые смещения $\delta\mathbf{R}$, то это приводит к появлению дополнительного потенциала $W(\mathbf{R}, \delta\mathbf{R})$, который и может быть интерпретирован как взаимодействие электрона со смещением ядер. В том случае, когда смещение ядер есть результат колебания молекулы, под энергией взаимодействия надо понимать не саму величину $W(\mathbf{r}, \delta\mathbf{R})$, а выражение

$$w(\mathbf{r}) = \int U_n^v(Q)\, W(\mathbf{r}, \delta\mathbf{R})\, U_n^{v'}(Q)\, dQ. \tag{2}$$

Рассмотрим комбинационное рассеяние света молекулой, состоящее в поглощении фотона частоты ω_0 и поляризации $\mathbf{e}_\rho$ (возмущение $V \sim e\mathbf{r}\mathbf{e}_\rho = p^\rho$), излучение фотона ω, e_σ (возмущение $V \sim e\mathbf{r}\mathbf{e}_\sigma = p^\sigma$) и возбуждение колебания ядер (возмущение w). Используя общие методы теории возмущений, легко получить для матричного элемента этого процесса (в третьем порядке теории возмущений):

$$M_{n\,0,\,n\,1} \sim \{\beta_{\rho\sigma}\}_{n\,0,\,n\,1} =$$

$$= \sum_{m,\,k}{}' \left\{ \frac{p^\rho_{nm}\, p^\sigma_{nk}\, w_{kn}}{(E_n + \hbar\omega_0 - E_m)(E_n - E_k + \hbar\Omega)} + \begin{array}{l}\text{члены того же типа, отличающиеся порядком} \\ p^\rho,\ p^\sigma \text{ и } w\end{array} \right\}. \tag{3}$$

В (3) суммирование проводится по всем промежуточным состояниям как дискретного, так и непрерывного спектра. E_n, E_m, E_k — энергия

* Отметим, что новым является не самый факт рассмотрения ядерного движения в рамках теории возмущений (при решении различных вопросов это делалось неоднократно и ранее —см., например, [3, 4], стр. 211—213 в [1], формулы (25), (26) в [5]), а та последовательность, с какой это приближение используется в теории комбинационного рассеяния.

молекулы в состояниях n, m, k при равновесной конфигурации ядер, т. е. просто электронная энергия; $\hbar\Omega$ — колебательный квант *.

Матричные элементы $p^\rho p^\sigma$ и ω вычисляются при помощи функций $\Psi_n(\mathbf{r})$, не зависящих от колебания. Поэтому p^ρ_{nm} вообще не зависит от колебания, а w_{nk} можно представить в виде произведения независимых сомножителей — «электронных» и «ядерных». В самом общем случае $W(\mathbf{r}, \delta\mathbf{R})$ имеет вид

$$W(\mathbf{r}, \delta\mathbf{R}) = \sum_i (\partial H / \partial \mathbf{R}_i)\,\delta\mathbf{R}_i = \sum_{i,\alpha} (\partial H / \partial \mathbf{R}_i)\,\mathbf{C}_{i\alpha} Q_\alpha . \qquad (4)$$

Здесь H — гамильтониан молекулы, индексы i и α нумеруют соответственно ядра молекулы и нормальные координаты. Векторы $\mathbf{C}_{i\alpha}$ определяют связь ядерных смещений с нормальными координатами:

$$\delta\mathbf{R}_i = \sum_\alpha \mathbf{C}_{i\alpha} Q_\alpha .$$

Используя (4), можно представить $\beta_{\rho\sigma}$ в следующем виде:

$$\beta_{\rho\sigma} = (Q_\mu)_{01} \sum_i \mathbf{C}_{i\mu} \vec{\mathrm{B}}^i_{\rho\sigma} = \sum_i \vec{\mathrm{B}}^i_{\rho\sigma} \delta\mathrm{R}^\mu_i . \qquad (5)$$

Каждый член суммы (5) соответствует взаимодействию электронов молекулы с смещением одного из ядер. Векторные коэффициенты $\vec{\mathrm{B}}^i_{\rho\sigma}$ не зависят от колебания и целиком определяются строением электронных оболочек молекулы (при равновесной конфигурации ядер).

Представление $\beta_{\rho\sigma}$ в виде (3), (5) оказывается удобным при решении самых различных задач [8]. В качестве примера покажем, каким образом при помощи (3), (5) можно подойти к вычислению $\beta_{\rho\sigma}$ для молекул, содержащих делокализованные π-электроны. Как известно, валентно-оптическая схема к таким молекулам непосредственно не применима. Вместе с тем в ряде случаев свойства таких молекул хорошо передаются металлической моделью. Можно попытаться поэтому вычислить ту часть тензора $\beta_{\rho\sigma}$, которая связана с делокализованными π-электронами в рамках этой модели **.

Предположим, что электрон движется в поле N идентичных силовых центров

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} U_i(\mathbf{r}),$$

расположенных так, как это показано на рисунке. Будем считать, кроме того, что движение электрона ограничено бесконечно высокими потенциальными стенками:

$$U(\mathbf{r}) = \infty \quad \text{при } z \leqslant 0 \text{ и } z \geqslant L, \text{ причем } L = \frac{Nd}{2} .$$

---

* Очевидно, что в нулевом приближении можно рассматривать произвольную конфигурацию ядер **R**. Равенство

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \delta\mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \sum_k{}' \frac{W_{nk}}{E_n - E_k}$$

не зависит от выбора **R**. Единственным условием является малость W по сравнению с E_n, E_k и $(E_n - E_k)$. Всюду ниже под **R** будет пониматься равновесная конфигурация основного состояния.

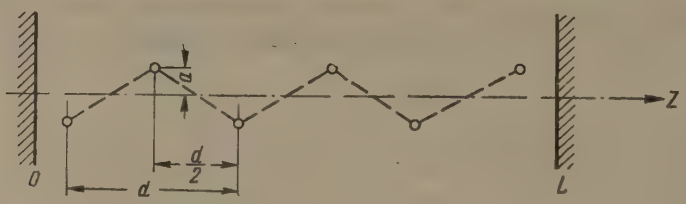
** Первый шаг в этом направлении был сделан в работе [6], в которой проводилось вычисление вклада делокализованных π-электронов в поляризуемость ряда полиенов на основе простейшей модели — электрона в одномерном потенциальном ящике. Вычисленные значения интенсивностей полносимметричных колебаний полиеновых цепочек оказались в удовлетворительном согласии с экспериментом.

В самом общем случае волновую функцию электрона можно записать в следующем виде:

$$\Phi_n(\mathbf{r}) \sin \frac{n\pi}{L} z; \quad \Phi_n(x, y, z + md) = \Phi_n(x, y, z). \tag{6}$$

Перейдем теперь к вычислению β_{zz}, используя функции (6) в качестве функций нулевого приближения *.

Предположим, как это обычно делается, что $2N$ делокализованных электронов занимают N нижних уровней ($n = 1, 2 \ldots N$). Тогда основную роль играют электроны последнего из заполненных уровней и $n=N$.



Вычисление движения электрона

Будем считать, что потенциал $U_i\mathbf{r}$ является произвольной функцией типа $U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$. Независимо от конкретного вида $U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ можно утверждать, что $(\partial U / \partial \mathbf{R}_i)$ отлично от нуля лишь в малой области $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \lesssim d$. Учитывая это обстоятельство и используя свойства симметрии функций $\Phi_n(\mathbf{r})$, можно представить $(\partial U / \partial \mathbf{R}_i)_{N,N'}$ в виде произведения двух сомножителей. Первый зависит от положения ядра i в цепочке (от Z_i) и может быть вычислен в явной форме. Второй целиком определяется точным видом $U_i(\mathbf{r})$ и $\Phi_n(\mathbf{r})$. Приведем окончательное выражение для β_{zz}.

$$\beta_{zz} = \frac{Z_{N,N+1} Z_{N+1,N+2} (E_N - E_{N+1})}{(E_N - E_{N+2})\,[(E_N - E_{N+1})^2 - \hbar^2\omega_0^2]} \times$$

$$\times \left\{ C_1 \sum_i (-1)^i \sin \frac{2i-1}{N} \pi \cdot \delta X_i + C_2 \sum_i \sin \frac{2i-1}{N} \pi \cdot \delta Z_i \right\}. \tag{8}$$

Для ядер нижнего ряда $i = 1, 3, 5$, верхнего ряда $i = 2, 4, 6$; δX_i, δZ_i — смещения ядер в направлениях осей x и z.

Обозначим множитель, стоящий перед фигурными скобками в (8), посредством $F(N)$. Согласно (8), величина β_{zz} определяется двумя неизвестными параметрами $F(N)C_1$ и $F(N)C_2$. Эти параметры не зависят от колебания и целиком определяются равновесной конфигурацией молекулы. Параметры C_1 и C_2 не зависят от N, т. е. от длины цепочки и одинаковы для любой из цепочек рассматриваемого типа, независимо от числа входящих в нее ядер. Зависимость от N сосредоточена в факторе $F(N)$ и может быть вычислена либо в приближении одномерного потенциального ящика, либо на основании экспериментальных данных относительно электронного спектра молекулы. Можно заметить, что для линейной цепочки β_{zz} имеет еще более простой вид: $C_1 = 0$, и в β_{zz} входит лишь один параметр $F(N)C_2$. Выше мы неявно предполагали, что

* В одноэлектронном приближении из $\beta_{\rho\sigma}$ можно выделить независимую часть, соответствующую системе делокализованных π-электронов. Лишь эту часть мы здесь и рассматриваем. Поперечные размеры области, в которой локализован электрон, $\sim d/2$, поэтому матричные элементы x- и y-компонент дипольного момента примерно в d/L раз меньше матричного элемента z-компоненты. По этой причине основной интерес имеет именно β_{zz}.

колебание не меняет L. Это ограничение легко снять. Произвольные смещения ядер цепочки можно представить в виде:

$$\delta\mathbf{R}_i = \frac{\delta L}{N} i\mathbf{e}_z + \delta\mathbf{R}_i'.$$

Первый член определяет смещения ядер при растяжении цепочки без нарушения ее периодичности. Рассмотрим в нулевом приближении цепочку длины $L = L_0 + \delta L$ с периодом

$$d = \frac{L - L_0}{N} 2.$$

Поляризуемость такой цепочки обозначим посредством $\alpha(L)$. Дополнительные смещения ядер $\delta\mathbf{R}'$, нарушающие периодичность, меняют поляризуемость на величину $\alpha'(L, \delta\mathbf{R}_i')$, которая может быть вычислена тем же методом, что и (8). В общем случае поляризуемость равна $\alpha(L) + \alpha'(L, \delta\mathbf{R}_i')$.

Используя (8), можно найти и β_{zz}. Например, для полносимметричных колебаний $\delta\mathbf{R}_i' = 0$ и $\beta_{zz} = \frac{\partial\alpha(L)}{\partial L} \cdot \delta L$; $\delta L \sim Q$.

По поводу вычисления $\partial\alpha/\partial L$ см. [6]. Если же $\delta L = 0$, получим снова (8).

Выражение (5) может быть сравнительно просто обобщено на тот случай, когда молекула подвергается внешним воздействиям (межмолекулярное взаимодействие). При этом оказывается возможным провести ряд интересных оценок. В частности, можно установить связь между интенсивностью запрещенных линий комбинационного рассеяния в жидкости и интенсивностью так называемого низкочастотного спектра комбинационного рассеяния I' (рассеяния на межмолекулярных колебаниях). Зная отношение интенсивностей разрешенных и запрещенных линий комбинационного рассеяния, можно дать верхнюю оценку I'. Это представляет несомненный интерес для понимания природы крыла релеевского рассеяния.

Отметим в заключение, что в том случае, когда электронные функции нулевого приближения достаточно просты, возможно непосредственное вычисление $\beta_{\rho\sigma}$ из (3). В качестве примера такого случая сошлемся на вычисление эффективного поперечника комбинационного рассеяния рентгеновых лучей на плазменных волнах, проведенное в совместной работе автора и Е. Л. Фейнберга [7] (см. также [8], где содержится подробное изложение работы).

Московский физико-технический
институт

Цитированная литература

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул.— ГИТТЛ, 1949.
2. Плачек Г., Релеевское рассеяние и раман-эффект.— Изд. ОНТИУ, Харьков, 1935.
3. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор., физ. **22**, 641 (1952).
4. Jahn A., Teller E., Proc. Roy. Soc., **161**, 220 (1957).
5. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **12**, 5 (1948).
6. Языкова С., Диссертация.—ФИАН, 1955.
7. Собельман И. И., Фейнберг Е. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., **34**, 494 (1958).
8. Собельман И. И., Сборник трудов памяти академика Г. С. Ландсберга.— Изд. АН СССР, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. А. КОВНЕР и Б. Н. СНЕГИРЕВ

ИНТЕНСИВНОСТИ И ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ C_6H_6, C_6D_6 и симм. $C_6H_3D_3$

Наличие новых экспериментальных данных [1] по спектрам комбинационного рассеяния C_6H_6, C_6D_6, $C_6H_3D_3$ позволяет решить задачу об определении по этим данным электрооптических параметров (поляризуемостей и их производных) бензольного кольца для установления особенностей его электронной оболочки и последующего расчета интенсивностей в спектрах более сложных замещенных бензолов. Мы воспользовались расчетными формулами валентно-оптической теории [2], а также формулами, не требующими учета в явной форме условия равенства нулю момента количества движения [3] (обобщенными нами на случай связей, не обладающих аксиальной симметрией), для вычисления тензоров производных поляризуемости по нормальным координатам для всех колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния C_6H_6, C_6D_6, $C_6H_3D_3$. Входящие в эти тензоры элементы матриц L нормированных коэффициентов формы колебаний мы определили из решения механической задачи [5, 6]. Следует заметить, что в расчетные формулы статьи [3] входят элементы матрицы L^{-1}. Однако можно избежать обращения матриц L, если воспользоваться соотношением $A(L^{-1})' = L$, в котором A — матрица кинематических коэффициентов.

В статье [1] даны опытные значения коэффициентов деполяризации ρ и отношений:

$$S = \frac{(5\alpha_l'^2 + 7g_l'^2)}{(5\alpha'^2 + 7g'^2)_{458}},$$

где α_l', g_l', α', g' — следы и анизотропии тензоров производных поляризуемости по нормальным координатам l-го нормального колебания и колебания с частотой 458 $см^{-1}$ спектра комбинационного рассеяния CCl_4. Для вычисления электрооптических параметров бензола необходимо прежде всего оценить величину:

$$(5\alpha'^2 + 7g'^2)_{158}^{-1} = K^2.$$

Это сделано с помощью формул статьи [4] для тензоров представления E_g и значений S для частот 849 и 661 спектров C_6H_6 и C_6D_6 по способу, описанному в статье [7]. При таком расчете получаются два значения K^2, именно: $K_I^2 = 0{,}352$ Å^{-6} и $K_{II}^2 = 0{,}028$ Å^{-6}.

Так как выбор между этими двумя значениями заранее не очевиден, то все расчеты выполнены с обоими значениями, т. е. в двух вариантах, ниже именуемых I, II. Одновременно со значениями K^2 из упомянутых значений S и с помощью статьи [4] определяются линейные комбинации $\alpha_{Q1} + \alpha_{Q2} - 2\alpha_{Q3}$, $\alpha_{q1} + \alpha_{q2} - 2\alpha_{q3}$ * поляризуемостей связей C—C и

* Значения этих величин в статье [4] и в табл. 2 (вариант I) несколько отличаются, так как в первом расчете были использованы обычные массы H и D, а во втором — спектроскопические.

C — H, а затем могут быть вычислены значения S для неплоских колебаний E'' $C_6H_3D_3$. Использование значений K^2 и отношений (7) статьи [4] позволяет найти S и ρ для колебаний A_{1g} C_6H_6, C_6D_6 и A_1' $C_6H_3D_3$.

Тензоры представлений E_g^+ C_6H_6, C_6D_6 и E' $C_6H_3D_3$ содержат новые электрооптические параметры, а именно разности $\alpha_{Q1} - \alpha_{Q2}$, $\alpha_{q1} - \alpha_{q2}$ и их производные. Для их определения имеется 15 опытных значений S. При извлечении квадратных корней и решении такой избыточной системы уравнений возникает много вариантов комбинаций знаков, из которых был выбран вариант, наиболее разумный с физической точки зрения.

Все эти расчеты выполнены в обычном, так называемом нулевом приближении валентно-оптической схемы [2], и их результаты видны из табл. 1 и 2. Однако в случае бензола разумно учесть зависимость поляризуемости связей от изменения длин других связей и валентных углов, т. е. перейти к первому приближению в решении электрооптической задачи [2].

Таблица 1

Наблюденные и вычисленные интенсивности и деполяризации в спектрах комбинационного рассеяния C_6H_6, C_6D_6 и $C_6H_3D_3$

Вещество и тип симметрии	ν, см⁻¹	S [1] набл.	$S^{(0)}$ выч. вариант I	$S^{(0)}$ выч. вариант II	$S^{(1)}$ выч. вариант I	$S^{(1)}$ выч. вариант II	S [7] выч.	ρ [1] набл.	$\rho^{(0,1)}$ выч.	ρ [7] выч.
C_6H_6 C_6D_6 E_g^-	849	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105	0,105			
	661	0,204	0,204	0,204	0,204	0,204	0,204		0,86	
$C_6H_3D_3$ E''	374	0,013	0,095	0,012	0,005	0,013	0,013			
	710	0,101	0,041	0,133	0,041	0,133	0,131			
	947	—	0,089	0,017	0,089	0,017	0,083			
C_6H_6 A_{1g}	992	4,406	4,47		4,47		4,19	0,11	0,11	0,11
	3062	16,505	16,78		16,78		17,80	0,21	0,21	0,20
C_6D_6 A_{1g}	945	4,041	4,56		4,56		4,29	0,12	0,11	0,12
	2292	7,702	6,67		6,67		6,98	0,21	0,23	0,21
$C_6H_3D_3$ A_1'	955	2,785	3,24		2,80		2,92	0,12	0,11	0,12
	1003	0,804	1,20		0,77		1,34	0,11	0,11	0,11
	2283	2,422	3,32		3,03		3,44	0,22	0,23	0,22
	3054	—	8,39		8,70		8,89	—	0,21	0,20
$A_1' + E'$	3054	7,730	11,06		11,37		10,93	0,36	0,30	0,36
C_6H_6 E_g^+	606	0,181	0,16		0,16		0,20			
	1178	0,584	0,44		0,44		0,58			
	1596	1,084	1,33		1,33		1,15			
	3047	4,608	5,75		5,75		3,66			
C_6D_6 E_g^+	577	0,146	0,15		0,15		0,13			
	867	0,305	0,31		0,31		0,31			
	1560	0,979	0,99		0,99		0,92			
	2264	2,470	2,50		2,50		3,15		0,86	
$C_6H_3D_3$ E'	594	0,180	0,16		0,16		0,16			
	832	0,133	0,08		0,08		0,12			
	1102	0,169	0,18		0,18		0,24			
	1396	0,049	0,12		0,12		0,12			
	1576	0,925	1,28		1,28		1,03			
	2273	0,523	1,70		1,70		1,64			
	3054	—	2,67		2,67		2,04			

Таблица 2

Вычисленные электрооптические параметры связей С—С и С—Н

Нулевое приближение	Первое приближение	Вычисленные		
		вариант I	вариант II	[7]
α'_{Q1}	$\alpha'_{Q1} + H_1 a$	1,32 Å²	4,70 Å²	3,4 Å²
α'_{Q2}	$\alpha'_{Q2} + H_2 a$	0,34 Å²	1,21 Å²	2,5 Å²
α'_{Q3}	$\alpha'_{Q3} + H_3 a$	0,23 Å²	0,80 Å²	0,8 Å²
α'_{q1}	$\alpha'_{q1} + h_1 a$	0,86 Å²	3,04 Å²	2,6 Å²
α'_{q2}	$\alpha'_{q2} + h_2 a$	0,24 Å²	0,83 Å²	1,2 Å²
α'_{q3}	$\alpha'_{q3} + h_3 a$	0,03 Å²	0,11 Å²	0,1 Å²
$\alpha_{Q1} + \alpha_{Q2} - 2\alpha_{Q3}$	$\alpha_{Q1} + \alpha_{Q2} - 2\alpha_{Q3}$	1,75 Å³	1,94 Å³	—
$\alpha_{Q1} - \alpha_{Q2}$	$\alpha_{Q1} - \alpha_{Q2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\left[(G_1 - G_2)\,c + (g_1 - g_2)\,b + \frac{1}{2}(B_1 - B_2 - \beta_1 + \beta_2)\,d\right]$	0,22 Å³	0,80 Å³	—
$\alpha_{q1} + \alpha_{q2} - 2\alpha_{q3}$	$\alpha_{q1} + \alpha_{q2} - 2\alpha_{q3}$	0,24 Å³	0,04 Å³	—
$\alpha_{q1} - \alpha_{q2}$	$\alpha_{q1} - \alpha_{q2} + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_1 - B_2 - \beta_1 + \beta_2)\,d$	0,04 Å³	0,14 Å³	—
—	$(G_1 + G_2)\,f + \frac{1}{2}(\alpha'_{q1\gamma} + \alpha'_{q2\gamma}) + \frac{1}{2}(g_1 + g_2)\,a$	−0,08 Å³	−0,30 Å³	—
	$G_3 f + \frac{1}{2} g_3 a + \frac{1}{2}\alpha'_{q3\gamma}$	−0,01 Å³	−0,05 Å³	—

В этом случае в тензоры производных поляризуемости по нормальным координатам вносятся поправки, которые проще всего выразить с помощью строчных матриц вида

$$(\alpha'_{Qi0},\ \alpha'_{Qim},\ \alpha'_{Qip}) = H_i; \qquad (\alpha'_{qi0},\ \alpha'_{qim},\ \alpha'_{qip}) = h_i;$$

$$(\alpha'_{Qi\gamma 0},\ \alpha'_{Qi\gamma m},\ \alpha'_{Qi\gamma p}) = G_i; \qquad (\alpha'_{qi\gamma 0},\ \alpha'_{qi\gamma m},\ \alpha'_{qi\gamma p}) = g_i;$$

$$(\alpha'^{(1)}_{Qi\beta 0},\ \alpha'^{(2)}_{Qi\beta 0},\ \alpha'^{(1)}_{Qi\beta p},\ \alpha'^{(2)}_{Qi\beta p}) = B_i; \quad (\alpha'^{(1)}_{qi\beta 0},\ \alpha'^{(2)}_{qi\beta 0},\ \alpha'^{(1)}_{qi\beta m},\ \alpha'^{(2)}_{qi\beta m}) = \beta_i;$$

$$i = 1,\ 2,\ 3$$

и столбцовых матриц

$$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} = a; \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = b; \quad \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} = c; \quad \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = d; \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = f.$$

α'_{Qi0}, α'_{Qim}, α'_{Qip}, α'_{qi0}, α'_{qim}, α'_{qip} — производные поляризуемостей связей С—С и С—Н в направлениях i по длинам связей С—С и С—Н, расположенных в орто-, мета- и параположениях по отношению к данной связи; $\alpha'_{Qi\gamma 0,\,m,\,p}$, $\alpha'_{qi\gamma 0,\,m,\,p}$ и $\alpha'_{Qi\beta 0,\,m,\,p}$, $\alpha'_{qi\beta 0,\,m,\,p}$ — производные тех же поляризуемостей по углам С—С—С и С—С—Н с одной и той же вершиной, неравноценным образом расположенных по отношению к данной связи.

Из табл. 1 и 2 следует преимущественный характер варианта II, что выясняется лишь при расчете величин S для $C_6H_3D_3$. Таковой не был сделан в работе [4]. Вариант II был принят в работе [7], результаты которой приведены в табл. 1 и 2 в целях сравнения. Вариант II можно подтвердить и независимым спссобом. Из [2] следует, что

$$K^2 = [20\,(\alpha_1' + 2\alpha_2')^2 N^2]^{-1},$$

где α_1'; α_2' — продольная и поперечная поляризуемости связей C — Cl, нормирующий множитель $N = \nu/\sqrt{k}$, $\nu = 458$ см$^{-1}$, силовая постоянная k связи C — Cl равна $6{,}2 \cdot 10^6$ см$^{-2}$.

Подставляя $\alpha_1' = 3{,}07$ Å^3, $\alpha_2' = 0{,}74$ Å^3 [2] (длина связи C — Cl выражена в единицах 1,09 Å и безразмерна), получим, что $K^2 = 0{,}07$ Å^{-6}. Эта величина значительно ближе к K_{II}^2, нежели к K_I^2.

В случае варианта II величина $\alpha_{q1} + \alpha_{q2} - 2\alpha_{q3} = 0{,}04$ Å^3 и сильно отличается от соответствующего значения в парафинах, что указывает на нарушение аксиальной симметрии связей C — H в бензоле. Из табл. 1 видно, что введение первого приближения (значки 0,1 соответствуют нулевому и первому приближениям) позволяет значительно улучшить совпадение вычисленных и наблюденных S в случае A_1' $C_6H_3D_3$. Это улучшение достигается в результате использования величин последних двух строк табл. 2.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

Цитированная литература

1. Allen G., Bernstein H. J., Canad. J. Phys., **33**, 1137 (1955).
2. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. II.— ГИТТЛ, 1949.
3. Ferigle S. M., Weber A., Canad. J. Phys., **32**, 799 (1954).
4. Ковнер М. А., Снегирев Б. Н., Докл. АН СССР, **112**, 835 (1957).
5. Ковнер М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **26**, 598 (1954).
6. Ковнер М. А., Докл. АН СССР, **97**, 65 (1954).
7. Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc. A, **69**, *437*, 375 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. И. СТЕПАНОВ

О СООТВЕТСТВИИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В настоящей работе показано, что контур полосы флуоресценции связан с контуром длинноволновой полосы поглощения универсальным соотношением

$$W_\nu^{\text{люм}} = D\,(T,\ \text{усл. возб.})\,W_\nu^{\text{тепл.исп}} = D \cdot \mathfrak{A}_\nu u_\nu = d \cdot \mathfrak{A}_\nu \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \qquad (1)$$

причем множители пропорциональности D и d зависят только от температуры и условий возбуждения, но не зависят от ν.

В (1) $W_\nu^{\text{люм}}$ и $W_\nu^{\text{тепл. исп.}}$ — мощности соответствующего испускания, $\mathfrak{A}_\nu$ — поглощательная способность, u_ν — плотность равновесного излучения. Соотношение (1) справедливо, если за время пребывания молекул в возбужденном электронном состоянии устанавливается статистическое равновесие испускающего центра с окружающей средой и, следовательно, равновесное распределение по колебательным уровням энергии *. Применительно к растворам это предположение общепринято [2]. Оно привлекается для объяснения независимости квантового выхода, положения и контура полосы люминесценции от частоты возбуждающего света, одинаковой длительности всех частот полосы люминесценции и других экспериментальных фактов. Оно считается справедливым не только для растворов сложных молекул, но и для других конденсированных систем. Оно отчасти справедливо и для паров сложных молекул, так как за время пребывания молекулы в возбужденном состоянии происходит чрезвычайно быстрое перераспределение колебательной энергии по отдельным степеням свободы и установление статистического равновесия внутри каждой возбужденной молекулы (см. ниже).

Прежде чем перейти к обоснованию рассматриваемого универсального соотношения, необходимо вспомнить основной закон теории теплового испускания — закон Кирхгофа. Он применим ко всем объектам, находящимся в равновесии с окружающей средой, в том числе и к сложным молекулам типа красителей. Согласно закону Кирхгофа:

$$W_\nu^{\text{тепл. исп}} = \mathfrak{A}_\nu u_\nu. \qquad (2)$$

Поглощательная способность $\mathfrak{A}_\nu$ пропорциональна коэффициенту поглощения k_ν и известна из опыта для многих сложных молекул. Зависимость k_ν от ν совпадает с тем, что обычно называется контуром полосы поглощения. На рис. 1 приведен примерный вид кривой $\mathfrak{A}_\nu$ для молекул типа красителей (кривая *1*). Там же приведен примерный ход функции Планка в видимой области спектра (кривая *2*). Масштаб оси ординат

* Кроме того, предполагается, что можно пренебречь невозбуждающим поглощением [1]. Соотношение (1) неприменимо для смеси двух объектов, поглощающих в одной и той же области спектра.

условен. Для наших рассуждений существенно только то, что по мере уменьшения ν значение u_ν монотонно увеличивается. Кривая *3* (тоже в условном масштабе) дает результат умножения значений $\mathfrak{A}_\nu$ и u_ν, т. е. мощность теплового испускания данного вещества. Максимум полосы теплового испускания несколько смещен в сторону меньших частот

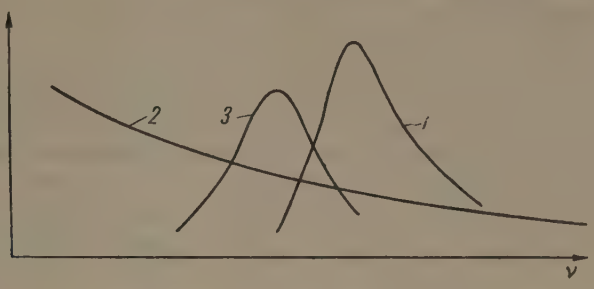


Рис. 1

от максимума полосы поглощения. Согласно (1) мощность люминесценции пропорциональна мощности теплового испускания, и, следовательно, зная контур полосы поглощения из опыта, можно вычислить контур полосы теплового испускания и сразу же сопоставить его с контуром полосы люминесценции.

Рассмотрим схему уровней на рис. 2. Внизу изображены колебательные уровни нижнего электронного состояния, вверху — колебательные уровни верхнего электронного состояния. Мощность испускания частоты ν (в единичном интервале частот) определяется в общем случае формулой [2]:

$$W_\nu = h\nu \int n^* (E^*_{\text{кол}})\, A(E^*_{\text{кол}}, \nu)\, dE^*_{\text{кол}}. \qquad (3)$$

Здесь $n^* (E^*_{\text{кол}})$ — число возбужденных молекул, рассчитанное на единичный интервал колебательной энергии, $A(E^*_{\text{кол}}, \nu)$ — вероятность самопроизвольного перехода (коэффициент Эйнштейна) с колебательного уровня $E^*_{\text{кол}}$ верхнего электронного состояния на колебательный уровень $E_{\text{кол}} = E^*_{\text{кол}} - h\nu + h\nu_{\text{эл}}$ нижнего электронного состояния. Интегрирование осуществляется по всем значениям колебательной энергии возбужденного состояния.

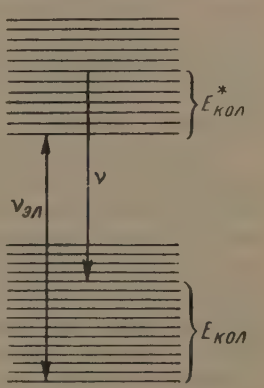


Рис. 2

Допустим теперь, что в исследуемой системе установилось полное термодинамическое равновесие. В этом случае согласно формуле Больцмана

$$n^* (E^*_{\text{кол}}) = C(T)\, n g^* (E^*_{\text{кол}}) \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{эл}} + E^*_{\text{кол}}}{kT}\right). \qquad (4)$$

Здесь n — общее число молекул, $g^* (E^*_{\text{кол}})$ — статистический вес колебательных уровней возбужденного электронного состояния, $h\nu_{\text{эл}} + E^*_{\text{кол}}$ — полная энергия колебательного уровня $E^*_{\text{кол}}$ возбужденного состояния.

Подставляя (4) в (3), получим значение мощности теплового испускания

$$W_\nu^{\text{тепл.исп}} = h\nu C(T)\, n e^{-h\nu_{\text{эл}}/kT} \int g^* (E^*_{\text{кол}})\, A(E^*_{\text{кол}}, \nu)\, e^{-\frac{E^*_{\text{кол}}}{kT}} dE^*_{\text{кол}}. \qquad (5)$$

Найдем теперь значение мощности люминесценции. Согласно исходному предположению, перед актом испускания устанавливается равновесное распределение возбужденных испускающих центров по колебательным уровням энергии:

$$n^*(E^*_{\text{кол}}) = C^*(T)\, n^*\, g^*(E^*_{\text{кол}})\, e^{-E^*_{\text{кол}}/kT}. \qquad (6)$$

Здесь n^* — число возбужденных молекул, зависящее от особенностей возбуждения (интенсивности падающего света, наличия тушителей, температуры и свойств самой молекулы). Статистический вес $g^*(E^*_{\text{кол}})$ имеет тот же смысл, что и в формуле (4). Он зависит только от свойств молекул. Температура T в случае растворов определяется температурой среды, в случае паров может зависеть, кроме того, и от условий возбуждения.

Подставляя (6) в (3) для случая растворов, получим:

$$W_\nu^{\text{люм}} = h\nu C^*(T)\, n^*(T,\ \text{усл. возб}) \int g^*(E^*_{\text{кол}})\, A(E^*_{\text{кол}},\ \nu)\, e^{-E^*_{\text{кол}}/kT}\, dE^*_{\text{кол}}. \qquad (7)$$

Сравнивая (7) и (5), получаем (1). Отклонения от соотношения (1), разумеется, могут наблюдаться на опыте. Однако они будут свидетельствовать не о несправедливости самого соотношения, а о несоблюдении условий его выполнимости. Если перераспределение частиц по колебательным уровням происходит медленно и за время существования возбужденной молекулы равновесие вообще не устанавливается, то соотношение (1) теряет всякий смысл. Если отклонение от равновесия относительно невелико, то, сравнивая контур полосы люминесценции, вычисленный согласно (1), с контуром полосы, измеренным экспериментально, можно сделать выводы о степени и характере нарушения равновесия, а также о скорости его установления. Подобный случай имеет место, по-видимому, при изучении антистоксовой флуоресценции. Если при стоксовом возбуждении контур полосы люминесценции соответствует соотношению (1), то при переходе к антистоксову возбуждению оно перестает выполняться [3, 4]. Последнее однозначно доказывает, что при антистоксовом возбуждении не успевает установиться равновесное распределение возбужденных молекул.

Своеобразная ситуация осуществляется при люминесценции разреженных паров. В этом случае (при $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$) равновесие со средой отсутствует, возбужденные молекулы обладают избытком колебательной энергии. В то же время внутри каждой молекулы устанавливается равновесие отдельных колебательных степеней свободы [2]. Собственная температура таких молекул выше температуры среды и непосредственно зависит от частоты возбуждающего света. Именно поэтому контур полосы люминесценции паров, во-первых, близок к контуру полосы люминесценции растворов, а во-вторых, несколько отличается от него и тем больше, чем больше значение $\nu_{\text{возб}} - \nu_{\text{эл}}$. Если бы внутри молекулы пара не было никакого равновесия, то спектр люминесценции зависел бы от $\nu_{\text{возб}}$ значительно сильнее (как, например, в атомах).

Совсем недавно Аленцев [5] обратил внимание на то, что соотношение (1) можно применять и к парам. Однако в этом случае контур полосы люминесценции $W_\nu^{\text{люм}}$ нужно сравнивать с контуром полосы теплового испускания не при действительной температуре опыта, а при некоторой другой, более высокой, температуре, равной средней собственной температуре возбужденных молекул *. Этот метод может служить, в частности,

* Обрабатывая с точки зрения соотношения (1) ряд старых экспериментальных результатов, Аленцев пришел к выводу, что средняя температура возбужденных молекул раствора также выше температуры раствора. Это может означать, что за $t \approx 10^{-8}$—10^{-9} сек обмен энергией со средой еще не заканчивается и равновесие не устанавливается. Точка зрения Аленцева важна для выяснения сущности процессов, происходящих после возбуждения, и должна быть проверена на новом экспериментальном материале.

для определения средней собственной температуры возбужденных молекул пара.

Проверка соотношения (1) на существующем экспериментальном материале очень затруднительна. При изучении спектров поглощения и люминесценции сложных молекул обычно ограничивались измерением $W_\nu^{\text{люм}}$ и k_ν вблизи центра полосы и не проводили тщательных измерений на краю полосы, где $W_\nu^{\text{люм}}$ и k_ν малы. Это было связано не только с экспериментальными трудностями, но и прежде всего с отсутствием потребности в таких измерениях. Первые результаты проверки соотношения (1) на существующем экспериментальном материале, выполненные в работах Казаченко [6], Казаченко и Степанова [1] и Аленцева [5], свидетельствуют как о справедливости самого соотношения, так и о наличии некоторых отклонений от него. Тщательное изучение этих отклонений будет способствовать выяснению особенностей люминесценции различных типов сложных молекул.

В работах [1] соотношение (1) использовано для развития метода определения частоты чисто электронного перехода по одной полосе поглощения без измерений спектра люминесценции или по одной полосе люминесценции без измерений спектра поглощения. Этот метод применим строго только для тех молекул, у которых имеется зеркальная симметрия длинноволновой полосы поглощения и полосы люминесценции. В большинстве реальных случаев точная симметрия отсутствует. Однако вблизи точки пересечения спектров симметрия, как правило, сохраняется, и предложенный метод может иметь практическое значение.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, **112**, 839 (1957); Казаченко Л. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, **2**, 339 (1957); Докл. АН СССР, **112**, 839 (1957).
2. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956; Успехи физ. наук, **108**, 3 (1956).
3. Тумерман Л. А., Тр. Физ. ин-та АН СССР, вып. 4,77 (1938).
4. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., Докл. АН СССР, **94**, 447 (1954).
5. Аленцев М. Н., Оптика и спектроскопия, **4**, 690 (1958).
6. Казаченко Л. П., Уч. зап. Белорусск. ун-та, вып. 41. Сер. физ. (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. Л. ЛЕВШИН и Е. Г. БАРАНОВА

РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТУШЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ *

Работа представляет собой продолжение исследований авторов [1, 2], посвященных выяснению природы концентрационного тушения растворов красителей. В качестве объектов исследований были избраны растворы родамина 6Ж и 3Б в воде и этиловом спирте.

Авторы в принципе считают возможным развитие следующих трех видов концентрационного тушения, обусловленных соответственно: 1) неактивным поглощением возбуждающего света нелюминесцирующими ассоциатами, 2) передачей энергии возбуждения индукционным путем с возбужденного мономера на нелюминесцирующие ассоциаты и 3) передачей энергии с возбужденного мономера на невозбужденный. В последнем случае уменьшение выхода обусловлено тем, что часть переходов приводит к рассеянию энергии возбуждения.

В работе отмечен факт образования нелюминесцирующих ассоциатов при увеличении концентрации и произведено определение их числа. Далее были разработаны методы разделения указанных процессов тушения.

Водные растворы

У водных растворов родамина 6Ж и родамина 3Б ассоциация практически отсутствует до концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$, так как спектры поглощения обоих красителей до этой концентрации остаются в пределах ошибок опыта неизменными. До этой же концентрации не наблюдается никакого концентрационного тушения: яркость свечения тонких слоев растворов возрастает пропорционально концентрации раствора.

При дальнейшем увеличении концентрации происходит изменение спектров поглощения. На рис. 1 изображено изменение спектров поглощения родамина 3Б. Увеличение концентрации вызывает нарастание коротковолнового максимума поглощения и падение длинноволнового. У растворов как родамина 6Ж, так и родамина 3Б кривые спектров поглощения проходят через общую точку пересечения.

Для растворов, содержащих димеры, коэффициент поглощения

$$\alpha = \alpha_м x + \alpha_д (1 - x), \tag{1}$$

где $\alpha_м$ и $\alpha_д$ — коэффициенты поглощения растворов мономеров и димеров соответственно; $\alpha_м$ известно из кривой спектра для малых концентраций, $\alpha_д$ — неизвестно, x — доля мономеров в растворе.

Равновесие димеров и мономеров в растворе ведет к соотношению

$$\frac{x^2}{1 - x} = \frac{D}{C}. \tag{1'}$$

Из (1) и (1′) получаем

$$\frac{(\alpha - \alpha_д)^2}{\alpha_м - \alpha} = \frac{D}{C}(\alpha_м - \alpha_д), \tag{2}$$

* Краткое содержание доклада. Полный текст будет опубликован в журнале «Оптика и спектроскопия» (1958).

где D — константа равновесия. Из двух уравнений вида (2), взятых для двух концентраций C_1 и C_2, следует:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_д}{\alpha_2 - \alpha_д} = \sqrt{\frac{C_2(\alpha_м - \alpha_1)}{C_1(\alpha_м - \alpha_2)}},$$

откуда

$$\alpha_д = \frac{\alpha_1 - B\alpha_2}{1 - B}, \qquad (3)$$

где

$$B = \sqrt{\frac{C_2(\alpha_м - \alpha_1)}{C_1(\alpha_м - \alpha_2)}},$$

а α_1 и α_2 — находимые из опыта коэффициенты абсорбции растворов при двух разных концентрациях C_1 и C_2.

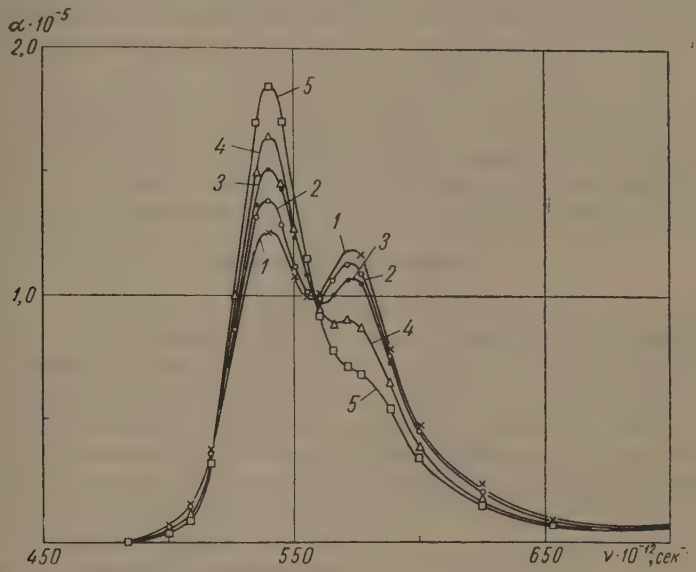


Рис. 1. Спектр поглощения водных растворов родамина 3Б экстра при различной концентрации растворов, моль $л^{-1}$: *1* — $C = 4 \cdot 10^{-3}$, *2* — $C = 2 \cdot 10^{-3}$, *3* — $C = 1 \cdot 10^{-3}$, *4* — $C = 4 \cdot 10^{-4}$, *5* — $C = 4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$; α — коэффициент поглощения

Из (3) может быть определено значение $\alpha_д$ для избранной длины волны, а затем с помощью (1) находится x. Таким образом, из кривых спектров поглощения может быть определена доля ассоциатов в растворе и учтена роль неактивного поглощения.

Действие миграционного тушения может быть определено из рассмотрения падения яркости свечения тонкого слоя раствора. Интенсивность свечения тонкого слоя раствора дается выражением:

$$I_л = AxC x_м x_д, \qquad (4)$$

где A — константа, зависящая от интенсивности возбуждения, толщины слоя коэффициента поглощения и выхода свечения при предельно малых концентрациях, но не зависящая от концентрации C и ассоциации красителя и от миграции энергии; x — доля молекул в мономерном состоянии; $x_м$ и $x_д$ — множители, учитывающие падение яркости вследствие передачи энергии возбуждения соответственно на мономеры и димеры.

Исследование яркости свечения $I_л$ тонких слоев растворов красителей родамина 6Ж и 3Б привело к данным, помещенным в табл. 1 (τ/τ_0 — относительное изменение длительностей свечения растворов) *.

Таблица 1

Изменение ассоциации при увеличении концентрации *C* родаминов 6Ж и 3Б и развитие миграционного тушения

C, моль $л^{-1}$	Родамин 6Ж				Родамин 3Б			
	по поглощению $\varkappa$, %	I/CA	$\varkappa_м \varkappa_д$	τ/τ_0	по поглощению $\varkappa$, %	I/CA	$\varkappa_м \varkappa_д$	τ/τ_0
$4\cdot10^{-6}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$1\cdot10^{-4}$	0,72	0,74	1,02	1,00	0,90	0,91	1,01	1,00
$2\cdot10^{-4}$	0,61	0,63	1,03	1,00	0,85	0,87	1,02	1,00
$4\cdot10^{-4}$	0,50	0,52	1,04	0,80	0,74	0,76	1,02	0,93
$1\cdot10^{-3}$	0,35	0,29	0,83	0,70	0,58	0,55	0,95	0,90
$2\cdot10^{-3}$	0,26	0,17	0,67	0,60	0,46	0,33	0,72	0,80
$4\cdot10^{-3}$	0,20	0,08	0,40	0,41	0,35	0,18	0,51	0,69

Из табл. 1 следует, что миграция энергии возбуждения с мономеров на димеры в растворах родамина 6Ж становится заметной при среднем расстоянии возбужденной молекулы от молекулы димера, равном 100 Å, и в случае растворов родамина 3Б — при расстоянии 85 Å.

Спиртовые растворы

Растворимость красителей в спирте много выше, чем в воде. Здесь могут быть достигнуты концентрации $1{,}6\cdot10^{-1}$ моль $л^{-1}$.

Концентрационное тушение начинает сказываться лишь при весьма высоких концентрациях $\sim1\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$. Спектры поглощения при этом изменяются мало. Однако тушение связано с образованием ассоциатов, так как повышение температуры потушенных растворов резко увеличивает яркость свечения. При объяснении явления авторы исходят из представления, что в спиртовых растворах при тушении решающую роль играет перенос энергии возбуждения на димеры. Процентное содержание последних в растворах даже при очень больших концентрациях мало. Поэтому форма спектров поглощения слабо зависит от концентрации. Из сравнения спектров поглощения водных и спиртовых растворов можно сделать заключение о наличии в спиртовых растворах родамина 3Б при $C = 8\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1} \approx 5\%$ ассоциатов, что соответствует концентрации $C = 4\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$. Следовательно, малое в процентном отношении содержание димеров вследствие очень высокого значения концентраций красителей, при которых наблюдается тушение, создает значительные абсолютные концентрации димеров, вполне достаточные для развития индукционного концентрационного тушения.

Таблица 2

Изменение яркости люминесценции спиртовых растворов родамина 3Б в зависимости от концентрации

C, моль $л^{-1}$	Тонкий слой	Полное поглощение
	$I \approx \varkappa_м \varkappa_д$	$I \approx \varkappa_м \varkappa_д$
$1{,}4\cdot10^{-3}$	1,00	1,00
$1\cdot10^{-2}$	0,94	0,94
$2\cdot10^{-2}$	0,79	0,65
$4\cdot10^{-2}$	0,47	0,37
$8\cdot10^{-2}$	0,12	0,12
$1{,}6\cdot10^{-1}$	0,04	0,04

Измерения интенсивности свечения спиртовых растворов в тонких слоях ($\lambda_{возб}$=365 mμ) и при полном поглощении ($\lambda_{возб}$ = 540 mμ) приве-

* Измерение на флуорометре Л. А. Тумермана было проведено О. Ф. Шалаевой, которой авторы приносят искреннюю благодарность.

дены в табл. 2. Наблюдение люминесценции проводилось в оранжевой части спектра в области 600÷650 mμ, слабо поглощаемой раствором.

Принимая во внимание, что концентрации красителя в этиловом спирте были очень высокими, мы имели основание ожидать, что здесь должно проявиться тушащее влияние миграции энергии с мономера на мономер.

Однако до концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ вообще никакого тушения не наблюдалось, следовательно, этот эффект весьма мал по сравнению с тушением при миграции на ассоциаты.

В водных растворах нельзя получить концентрации больше $3 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ моль $л^{-1}$, а потому, если эффективность тушения при миграции с мономера на мономер одинакова с эффективностью в спиртовых растворах, то этим явлением в водных растворах можно пренебречь; впрочем, весьма вероятно, что в воде миграционное тушение при переносе энергии с мономера на мономер идет эффективнее, чем в спирте.

Ассоциаты в бинарных растворах

Была исследована возможность образования сложных ассоциатов из молекул двух различных красителей: родаминов 6Ж и 3Б.

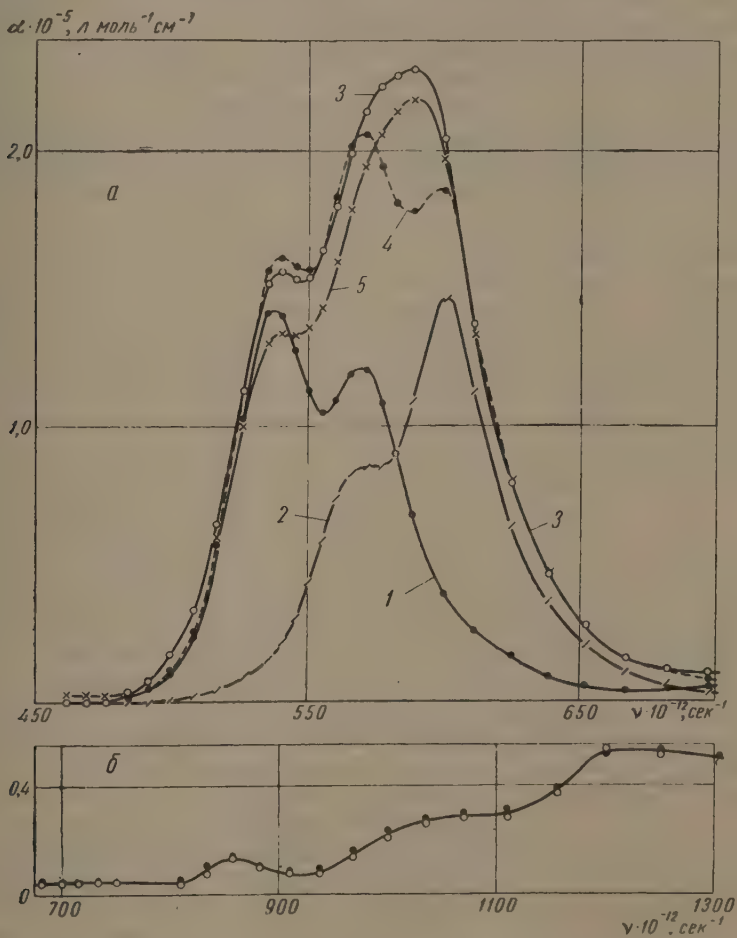


Рис. 2. *а* —Спектры поглощения бинарных растворов в видимой области —появление сложных ассоциатов; *1* — $C = 2 \cdot 10^{-3}$, родамин 3Б, *2* — $C = 2 \cdot 10^{-3}$, родамин 6Ж, *3* — опытная кривая для бинарного раствора родаминов 3Б и 6Ж с равными $C = 2 \cdot 10^{-3}$, *4*—вычисленная для такого же раствора как сумма кривых *1* и *2*; *5* — опытная кривая для бинарного раствора родаминов 3Б и 6Ж с равными $C = 4 \cdot 10^{-3}$; *б* — спектр поглощения бинарных растворов в ультрафиолетовой области. Родамины 3Б и 6Ж — в равных концентрациях *C*. Черные точки — $C = 1 \cdot 10^{-3}$, светлые точки — $C = 4 \cdot 10^{-3}$

При малых концентрациях спектры поглощения бинарных растворов получались аддитивно из спектров растворов отдельных компонентов. При больших концентрациях аддитивность нарушалась. На рис. 2 представлены спектры отдельных компонентов, расчетный спектр бинарного раствора (пунктирная кривая) и наблюденные спектры бинарных растворов, весьма заметно отличающиеся от вычисленного. Различие спектров доказывает образование сложных ассоциатов. Последние менее стойки, чем ассоциаты отдельных компонентов, и распадаются при нагревании растворов до 80°. При этой температуре опытный спектр бинарного раствора совпадает с рассчитанным спектром.

Следует отметить, что изменение спектров поглощения при ассоциации ограничивается первой полосой поглощения, лежащей в видимой области спектра. Ультрафиолетовая часть спектра как у обычных, так и у сложных ассоциатов родаминов 3Б и 6Ж совпадает со спектром неассоциированных молекул и также весьма близка у обоих отдельных красителей.

Таким образом, ассоциация изменяет лишь облако π-электронов.

Авторы выражают благодарность Л. В. Кротовой за помощь в проведении исследований.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академия наук СССР

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., *Z.* Phys., **43**, 230 (1927); Ж. физ. химии, **6**, 1 (1935); Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 397 (1956).
2. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 424 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Д. ГАЛАНИН и З. А. ЧИЖИКОВА

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ИНТЕГРАЛОМ КРАВЦА И ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ

Введение

Люминесценция сложных молекул обычно происходит при электронном переходе из первого возбужденного электронного состояния в нормальное. В поглощении этот переход дает длинноволновую полосу поглощения. Если в соответствии с принципом Франка—Кондона вероятность электронного перехода не зависит от колебательно-вращательного состояния молекулы, то вероятность перехода, вычисленная из первой полосы поглощения, должна быть равна вероятности обратного перехода.

В случае люминесценции с квантовым выходом, равным единице, вероятность перехода из возбужденного состояния равна вероятности излучения $1/\tau_0$, где τ_0 — среднее время возбужденного состояния. При поглощении вероятность перехода пропорциональна площади полосы поглощения (интеграл Кравца). Таким образом при указанных условиях имеется соотношение между интегралом Кравца и $1/\tau_0$. Несмотря на то, что это соотношение является весьма общим и многократно использовалось в различных работах, более или менее систематические данные о его выполнении при люминесценции сложных молекул отсутствуют. Не рассматривался также вопрос о влиянии растворителя (в частности, о влиянии «эффективного поля») на это соотношение.

Влияние эффективного поля на интеграл полосы поглощения было учтено еще в классической работе Кравца [1]. Позднее этот вопрос был рассмотрен Чако [2]. Оказалось, однако, что применение поправки на эффективное поле по Лоренцу не приводит к удовлетворительному объяснению изменения площади полосы поглощения при переходе от спектра паров к спектрам растворов (см., например, обзор [3]). Данные о поглощении не дают возможности установить причины этого расхождения: оно может быть следствием отличия действительного эффективного поля от вычисленного по Лоренцу или же может зависеть от изменения вероятности перехода в результате какого-либо воздействия растворителя, которое нельзя свести к эффективному полю.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие на нескольких примерах соотношение между $1/\tau_0$ и площадью первой полосы поглощения для люминесцирующих веществ с высоким квантовым выходом.

Влияние показателя преломления среды и эффективного поля на соотношение между вероятностями поглощения и излучения рассматривалось в последнее время в [4, 5]. Однако в литературе можно встретить формулы, не учитывающие влияния эффективного поля на это соотношение [6, 7]. Поэтому мы сочли целесообразным дать здесь его краткий вывод.

1. Вывод соотношения между вероятностью излучения $(1/\tau_0)$ и площадью полосы поглощения

Рассмотрим простейшую классическую модель излучателя в виде дипольного осциллятора, помещенного в сферическую полость, в среде с показателем преломления n. Связь между τ_0 и интегралом от показателя поглощения для классического осциллятора, конечно, тривиальна, так как и та и другая величина в этом случае совершенно определенны. Но на этой модели особенно наглядно видно, как рассматриваемое соотношение зависит от показателя преломления среды и эффективного поля. Константа затухания осциллятора в полости равна [8]:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2}{3}\frac{\omega_0^2 e^2}{mc^3} n. \tag{1}$$

Энергия электромагнитной волны, поглощаемая осциллятором в единицу времени, определяется выражением (если вектор напряженности электрического поля направлен вдоль оси диполя) [7]:

$$\frac{dW_{\text{погл}}}{dt} = \frac{\frac{\gamma\omega^2 e^2}{m} 2E^2_{\text{эфф}}}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+4\gamma^2\omega^2}, \tag{2}$$

где γ — константа затухания, $E^2_{\text{эфф}}$ — средний квадрат напряженности электрического поля (частота ω) падающей волны в полости («эффективное поле»). Свяжем $dW_{\text{погл}}/dt$ с показателем поглощения $k(\omega)$. Ослабление потока энергии S при прохождении слоя dx равно

$$dS = -k(\omega) S dx = -\frac{dW_{\text{погл}}}{dt}\cdot\frac{N dx}{3}, \tag{3}$$

где $S = \frac{c}{4\pi} nE^2$, причем E^2 — средний квадрат напряженности внешнего поля; N — число диполей в единице объема; множитель $^1/_3$ учитывает усреднение по углу между направлением электрического поля и осями хаотически ориентированных диполей. Из (2) и (3), интегрируя по частотам и сравнивая с (1), получим:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\omega_0^2}{\pi^2 c^2 N}\left(\frac{E}{E_{\text{эфф}}}\right)^2 n^2 \int k(\omega)\, d\omega. \tag{4}$$

Более общий вывод этого соотношения, не связанный с какой-либо моделью, основан на связи между коэффициентами Эйнштейна. Отношение спектральных плотностей коэффициентов Эйнштейна $A'(\omega)$ и $B'(\omega)$ в случае, когда излучающие системы находятся в среде с показателем преломления n, увеличивается в n^3 раз (это следует из того, что интенсивность равновесного излучения в среде увеличивается в n^2 раз, а плотность излучения в n^3 раз). Следовательно:

$$\frac{g_2 A'}{g_1 B'} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} n^3, \tag{5}$$

где g_1 и g_2 — статистические веса верхнего и нижнего состояний. Коэффициент Эйнштейна A' связан с вероятностью излучения:

$$\frac{1}{\tau_0} = \int A'(\omega)\, d\omega. \tag{6}$$

Коэффициент B' определяет вероятность поглощения. Энергия, поглощаемая в слое, площадь которого равна 1 см², а толщина dx в интервале частот $d\omega$ равна

$$dS(\omega) = -NB'(\omega)\, u(\omega)\, \hbar\omega\, dx\, d\omega, \tag{7}$$

где $u(\omega)$ — плотность энергии в той точке, где находится поглощающая система.

Очевидно, что $u(\omega)$ пропорциональна квадрату напряженности эффективного поля и, следовательно,

$$u(\omega) = \frac{S(\omega)}{c/n}\left(\frac{E_{\text{эфф}}}{E}\right)^2. \qquad (8)$$

Принимая во внимание (3), получим искомое соотношение, вполне аналогичное полученному из классической модели, но имеющее более общее значение:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{1}{\pi^2 c^2 N}\left(\frac{E}{E_{\text{эфф}}}\right)^2 n^2 \int \omega^2 k(\omega)\, d\omega. \qquad (9)$$

Для лорентцова эффективного поля $\frac{E}{E_{\text{эфф}}} = \frac{3}{n^2+2}$ и фактор, зависящий от n, имеет вид $\left(\frac{3n}{n^2+2}\right)^2$.

Этот фактор близок к единице для обычных значений n.

2. Экспериментальные данные

Экспериментальная проверка формулы (9) требует выполнения определенных условий и связана с рядом предположений. Измеряемое на опыте τ равно «естественному» времени жизни возбужденного состояния τ_0 только в отсутствие тушения. Если квантовый выход ρ люминесценции меньше единицы, то из измеренного τ можно вычислить τ_0, сделав предположение, что соответствующее тушение — второго рода. Тогда $\tau_0 = \tau/\rho$. Само собой разумеется, что должны быть исключены концентрационное тушение и увеличение τ вследствие реабсорбции и вторичного излучения.

Нами были измерены τ, спектры поглощения и квантовые выходы люминесценции для нескольких люминесцирующих растворов. Время возбужденного состояния измерялось при помощи фазового флуорометра, спектры поглощения растворов на спектрофотометре СФ-4. Для определения квантового выхода производилось сравнение с раствором флуоресцеина. Выход раствора флуоресцеина был заново определен по методу, описанному в нашей работе [9].

Результаты измерений приведены в таблице, а некоторые спектры поглощения и люминесценции даны на рисунке.

Вещество	Растворитель	ρ	$\tau \cdot 10^9$ сек измер.	$\tau_0 \cdot 10^9$, сек вычислен. по τ/ρ	$\tau_0 \cdot 10^9$, сек вычислен. по поглощ.
Флуоресцеин[1]	Глицерин	1,0	4,2	4,2	3,8
1-, 1′-, 4-, 4′-Тетрафенилбутадиен	Полистирол[2]	1,0	2,1	2,1	1,8
Акридин сернокислый	Глицерин	0,8	27	34	28
Хинин сернокислый	Глицерин	0,9	17	19	17
1,6-Дифенилгексатриен[3]	Бензол	0,7	5,6	8,0	7,9
Антрацен	Толуол	0,27	4,4	16	14,5
	Полистирол[2]	0,26	5,2	20	23
Антрацен (кристалл)[4]	—	1,0	8	8	(23)

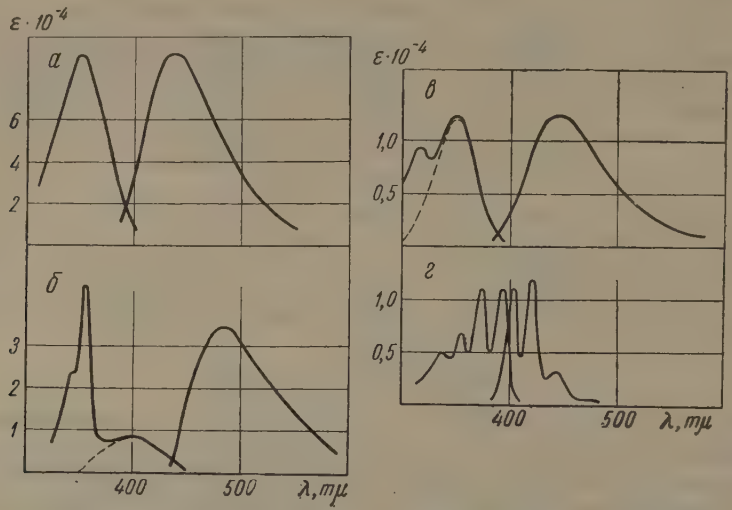
[1] Для флуоресцеина взяты данные из [10].

[2] Авторы благодарны И. М. Розману за предоставление исследованных образцов пластмасс.

[3] По [11].

[4] Измеренное значение τ исправлено на влияние реабсорбции.

При вычислении τ_0 по поглощению использовано лорентцово эффективное поле. В случае кристалла антрацена точные значения показателей преломления неизвестны, но они близки к 2 и поэтому фактор, зависящий от n, принят равным единице. Для всех растворов значения τ_0, определенные по площади полосы поглощения, хорошо согласуются с вычисленны-



Спектры поглощения и люминесценции: *а* — 1-, 1′-, 4-, 4′- тетрафенилбутадиен в полистироле; *б* — сернокислый акридин в глицерине; *в* — сернокислый хинин в глицерине; *г* — кристалл антрацена (ε — молярный показатель поглощения). Спектры люминесценции дают распределение энергии в относительных единицах

ми из измеренных τ и ρ. В случае акридина и хинина, как следует из рисунка, имеется некоторая неопределенность при выделении первой полосы поглощения. Существенное расхождение наблюдается для кристалла антрацена. Такое отличие кристалла от растворов довольно естественно, и возможно, что это связано с величиной эффективного поля в кристалле.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Кравец Т. П., Изв. Моск. инженерного училища, 2, вып. 6 (1912).
2. Chako N. Q., J. Chem. Phys., 2, 644 (1934).
3. Mulliken R. S., Rieke C. A., Repts. Progr. Phys., 8, 231 (1942).
4. Dexter D. L., J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
5. Dexter D. L., Phys. Rev., 101, 48 (1957).
6. Bowen E. J., Wokes F., Fluorescence of solutions.— London, 1953.
7. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул, т. 1.— Минск, 1955.
8. Галанин М. Д., Франк И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 114 (1951).
9. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 624 (1954).
10. Галанин М. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 485 (1955).
11. Никитина А. Н., Галанин М. Д., Тер-Саркисян Г. С., Михайлов Б. М., Доклад на XI Всесоюзном совещании по теоретической спектроскопии, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. Я. СВЕШНИКОВ, В. М. ШИРОКОВ, Л. А. КУЗНЕЦОВА и П. И. КУДРЯШОВ

О КИНЕТИКЕ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Для теории тушения флуоресценции растворов, равно как и для теории реакций в растворах, большой интерес представляет вопрос о способе подсчета числа эффективных соударений между молекулами реагирующих веществ. До середины 30-х годов среди химиков господствовало мнение, что это число пропорционально общему числу соударений между молекулами растворенных веществ, которое в первом приближении не зависит от вязкости растворителя.

В 1936 г. одним из нас [1] было показано, что данная гипотеза совершенно не учитывает своеобразия в распределении соударений между молекулами растворенных веществ. В газе две молекулы, испытавшие соударение, либо вступают в реакцию, либо немедленно расходятся. В жидкости две встретившиеся молекулы могут испытать целый ряд повторных соударений, прежде чем они разойдутся. Поэтому предусматриваемая указанной гипотезой независимость скорости реакции от вязкости может наблюдаться лишь в том крайнем случае, когда вероятность реакции при одном соударении мала. Напротив, во втором крайнем случае, когда вероятность реакции при одном соударении $W = 1$, число эффективных соударений равно числу первых соударений («встреч»), т. е. определение этого числа сводится к решению диффузионной задачи, что дает почти линейную зависимость скорости реакции от вязкости. В промежуточных случаях при $0 < W < 1$ скорость реакции будет возрастать медленнее, чем текучесть *.

Первым убедительным доказательством возможности применения методов теории диффузии для подсчета числа эффективных соударений в растворах между молекулами реагирующих веществ следует считать работу Вавилова (1929 г.) [4]. Однако полученная им формула тушения не давала строгого количественного описания явления. Она предусматривала, что длительность свечения и выход флуоресценции изменяются в процессе тушения совершенно одинаково и что отношение выхода флуоресценции непотушенного раствора B_0 к выходу потушенного раствора B является линейной функцией концентрации тушителя и текучести. Наблюдаемые на опыте закономерности были более сложными. Чтобы устранить расхождение теории с опытом, Вавилов и Франк [5] ввели гипотезу о добавочном статическом тушении. Однако детальный анализ кинетики диффузионных процессов, разыгрывающихся вокруг возбужденной молекулы, позволил одному из нас в 1935 г. [6] получить формулу тушения, объясняющую нелинейную зависимость B_0/B от концентрации c тушителя без предположения о статическом тушении. Было показано, что причиной нелинейной зависимости B_0/B от c может быть отклонение закона затухания флуоресценции потушенных растворов от экспоненциального. Последнее обязано тому обстоятельству, что число встреч возбужденной молекулы с молекулами тушителя, как это следует из строгого решения

* Немного позже это своеобразие в распределении соударений между растворенными молекулами и его значение для кинетики бимолекулярных реакций в растворах было разобрано также в статьях Рабиновича (1937 г.) [2] и Фаулера и Слетера [3] (1938 г.).

диффузионного уравнения, является функцией времени. При учете этой зависимости закон затухания флуоресценции потушенных растворов описывается следующей формулой:

$$n = n_0^{-(\alpha t + p\beta\sqrt{t})}, \tag{1}$$

где n и n_0 — число возбужденных молекул, соответственно, в момент t и $t = 0$; p — вероятность тушения за время встречи; α и β определены следующим образом:

$$\alpha = 4\pi pRDc + \tau_0^{-1} \text{ и } \beta = 8\pi^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} R^2 c. \tag{2}$$

В этих формулах R — радиус сферы действия, D — коэффициент диффузии, c — число молекул тушителя в единице объема и τ_0 — длительность возбужденного состояния молекулы в непотушенных растворах.

Из (1) легко получить формулу для B_0/B:

$$\frac{B_0}{B} = \alpha\tau\delta, \tag{3}$$

где

$$\delta = \left[1 - 2\gamma e^{\gamma^2}\left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} - \int_0^{\gamma} e^{-z^2} dz\right)\right]^{-1} \text{ и } \gamma = 2pR^{\frac{3}{2}} c^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\pi pDRc\tau_0}{4\pi pDRc\tau_0 + 1}\right) \tag{4}$$

и для отношения длительностей флуоресценции

$$\chi \frac{B}{B_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \tag{5}$$

где

$$\chi = \left(1 + \gamma^2 - \frac{\delta - 1}{2}\right)\delta. \tag{6}$$

На рис. 1 приведены вычисленные нами значения δ^{-1} и χ^{-1} в зависимости от величины γ. Последняя для данной комбинации — флуоресцирующее вещество, тушитель и растворитель — является лишь функцией концентрации тушителя. Следует особо отметить, что в (5) входит длительность флуоресценции τ, определяемая отношением

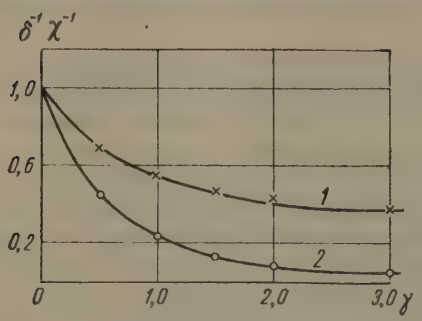


Рис. 1. График значений функций χ^{-1} (1) и δ^{-1} (2) в зависимости от γ

$$\tau = \int t dn' \Big/ \int dn', \tag{7}$$

где n' — число молекул, высвечивающихся с излучением.

При неэкспоненциальном законе затухания τ не совпадает с τ' — длительностью возбужденного состояния молекулы, определяемой из соотношения

$$\tau' = \int t dn \Big/ \int dn. \tag{8}$$

Необходимо указать еще одно важное следствие неэкспоненциальности закона затухания потушенных растворов. При исследовании поляризации флуоресценции потушенных растворов обычно заменяют τ, входящее в формулу Левшина — Перрена, на $\tau_0 \frac{B}{B_0}$. При неэкспоненциальном законе затухания флуоресценции такая замена недопустима. Соответствующие расчеты [7] приводят в этом случае к следующей формуле:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{kTB}{v\eta B_0}\tau_0\delta + 1\right)\frac{\delta_1}{\delta}, \tag{9}$$

где p — значение поляризации, соответствующее данной концентрации тушителя, p_0 — значение предельной поляризации, т. е. поляризации

при бесконечно большой вязкости η или при $\frac{B}{B_0} \to 0$; δ_1 равно выражению, полученному посредством замены в (2) α на $\alpha + \frac{kT}{v \cdot \eta}$ (где v — молекулярный объем).

При экспоненциальном законе затухания $\delta_1 = \delta = 1$ и (9) переходит в обычную формулу Левшина — Перрена.

Наиболее наглядным доказательством правильности изложенной теории тушения является экспериментальное подтверждение отклонения закона затухания флуоресценции потушенных растворов от экспоненциального, т. е. доказательство зависимости средней длительности свечения от частоты модуляции света в флуорометре.

Мы измерили $\tau_{фл}$ раствора 3-аминофталимида в глицерине, потушенном йодистым калием в 6 раз при $\omega_1 = 8 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$, $\omega_2 = 16 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$ и обнаружили, что изменение $\tau_{фл}$ с частотой действительно наблюдается и совпадает по направлению с ожидаемым. Глицерин в качестве растворителя выбран ввиду того, что в вязких растворах, как это следует из (1), отклонение закона затухания от экспоненциального выражено значительно сильнее.

Для количественного сравнения экспериментальных результатов с теоретическими мы рассчитали $\tau_{фл}$, которое при произвольном законе затухания определяется соотношением:

$$\tau_{фл} = \frac{1}{\omega} \frac{\int_0^\infty n(t) \sin \omega t \, dt}{\int_0^\infty n(t) \cos \omega t \, dt}. \qquad (10)$$

Постоянные α и $p\beta$, входящие в $n(t)$ (см. (1)), определялись из экспериментальных значений $\frac{\tau}{\tau_0}$ и $\frac{B}{B_0}$. При этих расчетах мы принимали τ равным $\tau_{фл}$, измеренному при ω в $8 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$. Действительное τ больше $\tau_{фл}$ на 3—4 %, что в данном случае несущественно. Ввиду невозможности взять интегралы, входящие в (10), $\tau_{фл}$ вычислялись графически. Вычисленные таким образом теоретические и экспериментальные значения $\tau_{фл}$ даны в табл. 1.

Таблица 1

Значения $\tau_{фл}$	ω, сек$^{-1}$		$\Delta\tau_{фл}$, сек
	$8 \cdot 10^7$	$16 \cdot 10^7$	
Экспериментальные	$3{,}88 \cdot 10^{-9}$	$3{,}57 \cdot 10^{-9}$	$0{,}31 \cdot 10^{-9}$
Вычисленные	$3{,}74 \cdot 10^{-9}$	$3{,}44 \cdot 10^{-9}$	$0{,}30 \cdot 10^{-9}$

Из данных табл. 1 видно, что найденная из опыта разность значений $\tau_{фл}$ совпадает с теоретической. Указанные здесь экспериментальные значения $\tau_{фл}$ являются средними из многих измерений. Погрешность экспериментального значения $\Delta\tau_{фл}$ мы оцениваем равной $\pm 0{,}05 \cdot 10^{-9}$ сек.

Не менее убедительным доказательством нестационарности броуновского движения за время жизни молекулы в возбужденном состоянии является экспериментальное подтверждение формулы (5). Для этого необходимо сравнить изменение выхода и изменение средней длительности свечения при диффузионном тушении флуоресценции.

На рис. 2 воспроизведены полученные нами для случая тушения водного раствора флуоресцеина йодистым калием данные для изменения выхода и средней длительности свечения в зависимости от концентрации тушителя. Из экспериментальных данных для $\frac{B_0}{B}$ и $\frac{\tau_0}{\tau}$ легко получить экспериментальную кривую для χ и путем совмещения ее с расчетной кривой для χ (рис. 1) определить отношение γ и c. Зная это отно-

шение, легко для каждого экспериментального значения τ получить ожидаемое значение B. Это и выполнено на рис. 2. Вполне удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных является доказательством в пользу неэкспоненциального закона затухания флуоресценции и диффузионного механизма тушения.

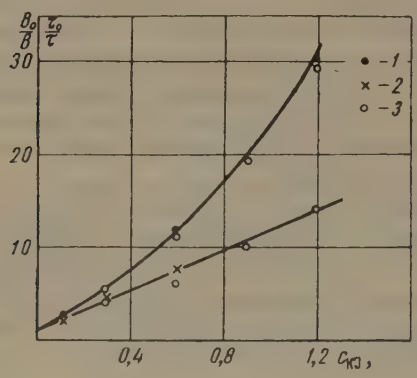


Рис. 2. Изменение выхода B и длительности свечения τ водного раствора флуоресцеина в зависимости от концентрации c тушителя (KJ): *1* — экспериментальные значения выхода; *2* — экспериментальные значения длительности свечения; *3*—значения выхода и длительности, полученные при расчете по графику функций χ^{-1} и δ^{-1}

И наконец, для экспериментальной проверки формулы (9) нами было изучено изменение степени поляризации флуоресценции водных растворов флуоресцеина, потушенных йодистым калием, и для каждой концентрации KJ были вычислены два значения предельной поляризации — одно путем замены τ его флуорометрическими значениями, другое — по формуле (9) (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные значения степени поляризации P, выхода B/B_0 и длительности τ/τ_0 флуоресценции в потушенных йодистым калием растворах флуоресцеина и вычисленные указанными способами значения предельной поляризации P_0

c_{KJ}, моль л$^{-1}$	$\frac{B}{B_0}$	$\frac{\tau}{\tau_0}$	P, %	δ_1	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$	P_0, по (9)	P_0, по $\tau_{фл}$
0,15	0,34	0,336	4,54	1,31	0,8416	39,2	36,3
0,3	0,192	0,21	7,15	1,57	0,763	39,2	38,2
0,6	0,095	0,128	11,43	1,96	0,7370	40,0	40,4
0,9	0,0518	0,085	15,85	2,225	0,7675	41,5	43,3
1,2	0,0351	0,066	19,55	2,485	0,7821	41,5	45,8
1,5	0,0261	0,052	22,83	2,73	0,7828	44,5	46,7
1,8	0,0189	0,041	26,0	2,975	0,7850	42,9	47,1

Из сравнения двух последних столбцов таблицы ясно, что вычисленные по формуле (9) дают лучшие результаты.

В заключение следует отметить, что приведенные в данной статье экспериментальные доказательства неэкспоненциального закона затухания флуоресценции потушенных растворов являются не только веским доказательством в пользу диффузионной теории тушения флуоресценции посторонними веществами, но и первым экспериментальным оправданием справедливости формулы Смолуховского — Колмогорова — Леонтовича [8], полагающей, что скорость диффузии зависит от времени, протекшего с начала диффузии (броуновского движения).

Цитированная литература

1. Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, **3**, 61 (1936).
2. Rabinovitch E., Trans. Faraday Soc., **33**, 1225 (1937).
3. Fowler R. H., Slater N. B., Trans. Faraday Soc., **34**, 81 (1938).
4. Вавилов С. И., Z. Phys., **53**, 665 (1929).
5. Вавилов С. И., Франк И. М., Z. Phys., **69**, 100 (1931).
6. Свешников Б. Я., Acta Physicochimica USSR, **3**, 257 (1935).
7. Свешников Б. Я., Кудряшов П. И., Докл. АН СССР, **115**, 984 (1957).
8. Smoluchowski M., Z. Phys. Chem., **92**, 129 (1917); Леонтович М. А., Колмогоров А. Н., Phys. Z. Sow., **4**, 1 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. С. НЕПОРЕНТ

ДЕЙСТВИЕ ЛЕГКИХ ГАЗОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В докладе дается обзор работ по исследованию открытого автором действия легких газов на поглощение света парами ароматических соединений [1] и рассматривается связь этого явления с взаимодействиями между ароматическими молекулами на больших расстояниях, обнаруженными также и в других опытах автора и Клочкова [2].

В работах [1—3] было обнаружено и исследовано уменьшение поглощения света парами ароматических соединений при добавлении к ним легких газов. Явление иллюстрируется рис. 1, заимствованным из [4]. Поглощение парами исследуемого вещества уменьшается по мере добавления гелия, причем, чем больше собственная упругость паров исследуемого вещества, тем медленнее уменьшается поглощение при добавлении гелия и тем меньшее действие достигается в пределе.

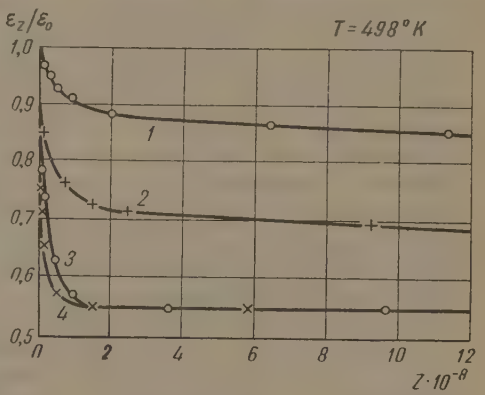


Рис. 1. Влияние гелия на коэффициент поглощения ε паров 3-ацетиламинофталимида. Z — число столкновений в секунду исследуемой молекулы с атомами гелия. Кривые соответствуют собственной упругости паров 3-ацетиламинофталимида, равной: *1*—0,325 мм рт. ст., *2* — 0,086 мм рт. ст., *3* — 0,036 мм рт. ст., *4* — 0,026 мм рт. ст.

В [1] показано, что добавление к системе тяжелых газов, например пентана, как и повышение собственного давления исследуемого вещества, приводит к уменьшению действия гелия. Повышение температуры вызывает, наоборот, усиление действия гелия — резкое уменьшение предельного остаточного поглощения. Существенно, что по оценке, следующей из упомянутых данных, исследуемые молекулы могут находиться в течение промежутка времени, превышающего 10^{-7}—10^{-6} сек, в малопоглощающем состоянии, достигаемом после столкновения с атомами гелия.

В результате исследований [1, 3, 4] была предложена следующая схема рассматриваемого явления. Легкие газы вызывают ослабление поглощения у веществ, обладающих цепочками конъюгированных связей (кроме бензола). Столкновения с частицами легких газов вызывают такие изменения в строении исследуемых молекул N, которые сопровождаются нарушением систем их π-электронов и соответственным уменьшением поглощения. Образующиеся при этом возмущенные состояния N' обладают большей энергией, чем нормальные N и отделены от них некоторым потенциальным барьером (рис. 2).

Особая роль легких газов связана с возможностью «ударного» механизма столкновения, при котором в благоприятном для протекания про-

цесса случае в изучаемой молекуле сможет произойти структурная перестройка, представляющая переход $N—N'$ с преодолением барьера E_1. Если столкновения происходят между двумя сложными молекулами, то сильные поля ван-дер-ваальсовых сил вызывают взаимную ориентацию и облегчают плотный контакт между сталкивающимися молекулами и, следовательно, «затяжку» столкновения, во время которого облегчается обратный переход молекулы исследуемого вещества из состояния N' в N с преодолением барьера E_2.

Попытки обнаружить изменение строения исследуемых молекул при переходе их из состояния N в N' по изменениям инфракрасных спектров паров пока не привели к определенным результатам вследствие экспериментальных трудностей и связанной с ними ограниченностью спектрального интервала. Для выяснения механизма явления нами было предпринято рассмотрение его кинетики [5], основанное на предположении протекания следующих реакций:

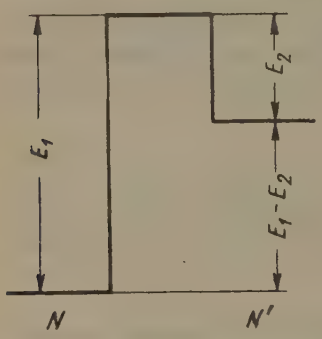


Рис. 2. Изменение энергетического состояния молекулы при столкновении с частицей легкого газа

$$N + A \xrightarrow{k_1} N' + A, \qquad k_1 = s_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \alpha_A,$$

$$N' + A \xrightarrow{k_2} N + A, \qquad k_2 = s_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha_A,$$

$$\left.\begin{aligned} N' + N &\xrightarrow{k_3} N + N, \\ N' + N' &\xrightarrow{k_3} N' + N, \end{aligned}\right\} \qquad k_3 = k_4 = s_3 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha_N,$$

$$N' + M \xrightarrow{k_5} N + M, \qquad k_5 = s_5 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha_M.$$

Здесь N, N' — исследуемая молекула в нормальном и возмущенном состояниях, A и M — частицы постороннего газа — легкого A и тяжелого M, k_i — константы скорости реакций, s_i — вероятностные множители, α_i — коэффициенты перехода от концентраций к числам соответствующих столкновений. Для простого случая отсутствия тяжелого газа (общий случай рассмотрен подробно в [5]) получено выражение

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - \varepsilon_c} = \frac{k_1 + k_2}{\gamma k_1}\left(1 + \frac{k_3 C_N}{k_1 + k_2} \cdot \frac{1}{C_A}\right), \qquad (1)$$

где ε_0, ε_c — коэффициенты поглощения газа в отсутствие постороннего газа и при его концентрации, равной C_A; C_N — концентрация исследуемых молекул, γ — множитель, связанный с соотношением коэффициентов поглощения для молекул в состояниях N и N', а также, что очень важно, включающий фактор η, учитывающий защитное действие молекул исследуемого вещества друг на друга, ограничивающее влияние легкого газа. Соотношение, аналогичное (1), было предложено, как эмпирическое, еще в [1] и хорошо соблюдается на опыте, что позволяет вычислить энергию возмущенного состояния $E_1—E_2$, а также отношения: s_2/s_1 и s_3/s_1. В соответствии со сказанным выше величина s_3 зависит от температуры, поскольку длительность затяжки столкновения должна, очевидно, уменьшаться при понижении температуры.

Расчеты для 3-аминофталимида и 1,4-дифенилбутадиена привели к значениям $E_1—E_2$, равным соответственно 3,8 и 5,4 ккал моль$^{-1}$, к значениям s_2/s_1, равным 0,036 и 0,0025, и к значениям s_1/s_3, изменяющимся соответственно от 0,32 до 1,80 и от 0,24 до 0,18 при изменении температуры примерно от $T = 570°$ до $T = 470°$. Эти данные получены в предположении $\gamma = 1$, а для $E_2—E_1$ — лишь в предположении $\gamma(T) = \text{const}$.

В [5] показано, что это предположение имеет свои основания, но может быть сделано только в случае опытов при достаточно малых концентрациях молекул исследуемого вещества $C_N < C_0$, поскольку опыт в противоречии с выражением (1) показывает, что, начиная с некоторой концентрации C_0 молекул исследуемого вещества, предел, к которому стремятся кривые ослабления поглощения, начинает возрастать, и никакое увеличение концентрации C_A легкого газа (гелия) не может привести к такому ослаблению, которое достигается при концентрации исследуемых молекул $C_N < C_0$. Отсюда следует, что, начиная с концентрации C_0, все молекулы исследуемого вещества не могут рассматриваться как независимые; часть их — тем большая, чем больше концентрация $C_N > C_0$ — находится в любой момент времени в состоянии взаимодействия друг с другом, защищающего их от действия легкого газа. Коэффициент η_i учитывает именно эти взаимодействия. Концентрация C_0 не превышает для исследованных веществ $2 \cdot 10^{15}$ молекул в кубическом сантиметре, откуда следует, что в рассматриваемом случае имеет место взаимодействие молекул при весьма больших эффективных радиусах. Достойно особого внимания, что в независимом исследовании, проведенном автором совместно с Клочковым [2] для паров тех же веществ, были установлены небольшие изменения спектров поглощения, начинающиеся примерно при таких же концентрациях C_0, которые обнаружены в опытах с гелием.

Совокупность экспериментальных фактов позволяет предположить, что рассматриваемые взаимодействия связаны, как мы уже указывали в [6], со смещениями или другими изменениями π-электронных оболочек молекулы. Изучение явления по изменениям спектров весьма затруднительно, и в этом отношении существенны результаты анализа действия легких газов на поглощение паров, позволяющие при помощи введения коэффициента η_i исследовать количественно взаимодействия между исследуемыми молекулами N—N. Можно с известной степенью вероятности полагать, что эти взаимодействия так же, как и взаимодействия, приводящие к миграции энергии между возбужденными и невозбужденными молекулами, могут быть описаны как диполь-дипольные, причем к ним может быть применена теория, развитая в свое время Вавиловым [7] и недавно Галаниным [8]. Можно также ожидать, что при определенных условиях, поскольку речь идет о системах более сходных, чем нормальная и возбужденная молекулы, рассматриваемые взаимодействия будут более сильными, чем изучавшиеся в [7] и [8].

Рассматриваемые исследования помогут, по-видимому, вскрыть неизвестный в настоящее время механизм межмолекулярных взаимодействий N—N, а также механизм их защитного действия против взаимодействий с атомами легких газов $N + A \rightarrow N' + A$. Мы продолжаем работу в названных направлениях. Анализ исследуемых взаимодействий должен позволить получить новые сведения и о некоторых существенных внутримолекулярных процессах, поскольку опыт показывает, что защитные взаимодействия N—N сильно различаются для молекул, принадлежащих, по [6], к разным спектральным группам.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., Диссертация, 1945; Докл. АН СССР, **72**, 35 (1950).
2. Непорент Б. С., Клочков В. П., Докл. АН СССР, **114**, 524 (1957).
3. Непорент Б. С., Солодовников А. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 951 (1956).
4. Непорент Б. С., Клочков В. П., Оптика и спектроскопия, **3**, 529 (1957).
5. Непорент Б. С., Оптика и спектроскопия, 4, 703 (1958). Сборник памяти акад. Г. С. Ландсберга, 1959.
6. Непорент Б. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 172 (1957); Ж. физ. химии, **30**, 1048 (1956).
7. Вавилов С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **13**, 13 (1943); Сочинения, т. 2, стр. 153.— Изд. АН СССР, 1952.
8. Галанин М. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 126 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. И. ДАНИЛОВА, В. Д. ГОЛЬЦЕВ и Н. А. ПРИЛЕЖАЕВА

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРО- И АМИНОГРУПП В НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Наличие атомных групп противоположной полярности в составе двух различных молекул приводит в надлежащих условиях к образованию комплексов, связанных электростатическими силами. При спектральном исследовании можно в таких случаях обнаружить сдвиги полос поглощения или даже появление новых полос. При наличии таких групп в составе одной молекулы взаимодействие между ними меняется в зависимости от их взаимного расположения орто-, мета-, пара-; соответственно меняются и спектры.

Мы поставили своей задачей провести сравнительное исследование взаимодействия аминогруппы и нитрогруппы на примере молекул анилина и нитробензола, т. е. в том случае, когда они входят в состав двух различных молекул, и на примере молекул нитроанилинов, т. е. при наличии этих групп в составе одной молекулы. В соответствии с этим наша работа разделяется на две части: спектральное исследование системы анилин—нитробензол и спектральное исследование молекул нитроанилинов.

Интенсивное поглощение, появляющееся в видимой области спектра при смешивании растворов анилина и нитробензола, рассматривается рядом авторов как результат образования комплексного соединения состава 1 : 1. С другой стороны, ряд других авторов на основе как физико-химических, так и спектральных исследований отрицают существование комплексов. Отсюда следует, что взаимодействие между этими молекулами должно быть очень слабым и концентрация комплексов при обычных температурах должна быть очень низкой. Очевидно, она лежит на пределе чувствительности применявшейся методики.

Мы исследовали систему анилин—нитробензол различными спектральными методами в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

В ультрафиолетовой области были исследованы спектры поглощения растворов анилина и нитробензола в гексане, смесей этих растворов, а также жидких пленок анилина, нитробензола и их смеси. Было установлено, что в области 3000÷2200 Å взаимодействие анилина с нитробензолом не приводит к заметным изменениям спектра.

В видимой области, как уже отмечалось, взаимодействие анилина с нитробензолом приводит к резкому усилению поглощения. Мы исследовали это поглощение методом переменной концентрации одного из компонентов [1].

Анализ полученных данных показал, что при повышении концентрации второго компонента наряду с увеличением поглощения в видимой области спектра происходит сдвиг границы поглощения растворов из коротковолновой части спектра в длинноволновую, что также вызывает кажущееся увеличение поглощения. При помощи метода, который мы не имеем возможности здесь описать, нам удалось разделить эти два эффекта и найти зависимость между величиной n, характеризующей увеличение интенсивности поглощения, и концентрацией второго компонента.

На всех графиках, выражающих эту зависимость, при соотношении концентраций анилина и нитробензола 1 : 1 получились отчетливые перегибы, указывающие на образование в исследуемых растворах комплексных соединений анилина с нитробензолом состава 1 : 1.

На рис. 1 приведены графики для двух серий растворов. Кривая *1* отвечает измерениям в области спектра 4700—6300 Å, кривая *2*—в области 3600—4800 Å; по оси абсцисс обозначены номера растворов и отношение концентрации нитробензола к концентрациям анилина, по оси ординат прирост интенсивности поглощения.

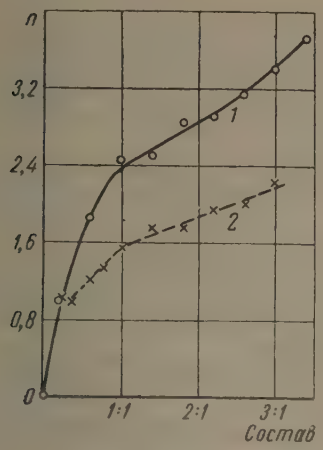


Рис. 1

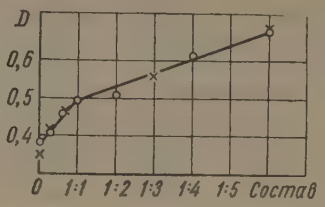


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прироста поглощения растворов анилина с нитробензолом в бензоле от концентрации нитробензола при неизменной концентрации анилина: *1* — 4700—6300 Å, *2* — 3600—4800 Å (значительное поглощение в нитробензоле). Вычисление производилось по всей кривой поглощения в указанных интервалах длин волн.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности D растворов анилина с нитробензолом в бензоле от концентрации анилина при неизменной концентрации нитробензола

Мы исследовали также сильно разбавленные растворы анилина и нитробензола в бензоле с тем, чтобы на наших измерениях по возможности не сказывался сдвиг границы поглощения. Измерения оптической плотности растворов проводились в области 3100—4000 Å.

На рис. 2 изображена полученная зависимость оптической плотности от состава для $\lambda = 3400$ Å. По оси абсцисс обозначены отношения концентрации анилина к концентрации нитробензола. На графике получился отчетливо выраженный перегиб при соотношении концентраций 1 : 1, что подтверждает вывод об образовании комплекса такого состава.

Таблица 1

Константа равновесия K и коэффициент поглощения комплекса ε для различных длин волн λ

λ, Å	K, л моль$^{-1}$	ε, л моль$^{-1}$ см$^{-1}$
4200	0,04	170
4300	0,02	290
4400	0,02	280
4500	0,01	200
4600	0,02	80

Для отыскания характеристик образующихся комплексных соединений мы воспользовались методом, описанным Хаммиком и Уордли [2], основанным на существовании линейной зависимости между $\frac{D}{b^m}$ и D, где D—оптическая плотность исследуемого раствора, b — концентрация одного из компонентов, а m — число, показывающее, сколько молекул одного компонента связывается с молекулой другого компонента при образовании комплекса. Этот метод применим в тех случаях, когда в растворе образуется комплексное соединение одного состава. Зависимость величины $\frac{D}{b^m}$ от оптической плотности D получилась для всех волн в области 4100÷4700 Å линейной при $m = 1$. Этот факт говорит о том, что в растворах образует-

ся комплекс в основном состава 1 : 1 и если образуются комплексные соединения другого состава, то концентрации их незначительны. Из наклона полученной прямой можно подсчитать значения константы равновесия K и коэффициент поглощения комплекса ε. Эти данные для различных длин волн приведены в табл. 1.

Мы измерили зависимость оптической плотности растворов смеси анилина с нитробензолом состава 1 : 1 от температуры, устранив возможность окисления анилина кислородом воздуха при нагревании и учитывая температурное расширение жидкости.

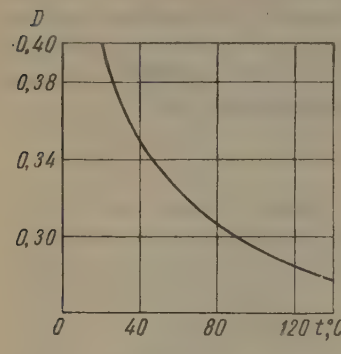


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D растворов смеси анилина с нитробензолом состава 1 : 1 от температуры (без учета температурного расширения)

Температура менялась от комнатной до 140°, измерения оптической плотности проводились в области 4300÷6400 Å. Во всех случаях наблюдался обратимый эффект уменьшения оптической плотности с ростом температуры, что можно объяснить термической диссоциацией комплексов.

На рис. 3. изображен график зависимости оптической плотности от температуры при $\lambda = 5300$ Å (без учета температурного расширения). Из найденной зависимости оптической плотности от температуры мы оценили энергию связи образующихся комплексов по формуле [3]:

$$U = R\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K_2}{K_1},$$

где U — энергия связи, K_1 и K_2 — константы равновесия, соответствующие температурам T_1 и T_2.

Подсчитанные значения U для различных длин волн приведены в табл. 2.

Спектры поглощения молекул нитроанилинов в растворах были изучены ранее рядом авторов [4]. В парах исследован спектр поглощения орто-изомера, но качественно [5]. В данной работе мы провели количественное исследование поглощения для всех трех изомеров в парах и в растворах в CCl_4, диоксане, H_2O и в водных растворах HCl.

Таблица 2

Энергия связи U для различных длин волн λ

λ, Å	U ккал моль$^{-1}$
4400	0,66
4500	0,67
4600	0,67
4700	0,60

В области 4000÷2000 Å орто- и метанитроанилин как в парах, так и в растворах имеют по три максимума поглощения, а паранитроанилин — два максимума. Положение первого, длинноволнового максимума очень резко меняется в зависимости от изомера и растворителя. Остальные максимумы смещаются сравнительно мало.

В табл. 3 приведено положение длинноволнового максимума поглощения для всех трех изомеров в парах и растворах.

Таблица 3

Длинноволновый максимум поглощения системы анилин — нитробензол (λ, Å)

Вещество	Пары	Раствор					
		в гексане	в CCl_4	в диоксане	в CH_3OH	в H_2O	в водном растворе HCl
Ортонитроанилин	3600	3800	3760	4010	4040	3970	2690
Метанитроанилин	3250	3500	3450	3690	3750	3630	2620
Паранитроанилин	2875	3200	3360	3525	3740	3750	2610

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что в системе анилин—нитробензол образуются комплексы состава 1 : 1. Прочность связи в этих комплексах составляет около 0,6 ккал моль$^{-1}$.

2. В результате образования комплекса максимум поглощения нитробензола смещается от 3550 до 4300 Å. Можно показать, что это смещение обусловлено тем, что межмолекулярная связь резко возрастает при возбуждении молекулы нитробензола [6].

3. Внутримолекулярная связь между группами NH_2 и NO_2 в молекулах нитроанилинов возрастает при переходе от пара- к мета- и к орто-изомеру. Максимум поглощения при этом закономерно смещается в сторону длинных волн.

4. Сдвиг максимумов поглощения изомеров нитроанилина, так же как и в системе анилин—нитробензол, обусловлен усилением взаимодействия при возбуждении молекулы.

5. Совокупность экспериментальных фактов позволяет высказать предположение, что природа межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия групп NH_2 и NO_2 одинакова.

Сибирский физико-технический институт
при Томском гос. университете

Цитированная литература

1. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— Изд. АН УССР, 1955.
2. Hammick F., Wardley A. A., J. Chem. Soc., 3817 (1953).
3. S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3070 (1954).
4. Dede L., Rosenberg A., Ber. Dtsch. chem. Ges., 67, 147 (1934).
5. Purvis I. E., McCleland N. P., J. Chem. Soc., 103, 1088 (1913).
6. Гольцев В. Д., Изв. МВО СССР. Сер. физ., вып. 1 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

П. П. ШОРЫГИН и З. Ф. ИЛЬИЧЕВА

О ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ОТ УГЛА ПОВОРОТА НИТРОГРУППЫ ВОКРУГ СВЯЗИ C — N

Признаки сопряжения π-связей в молекулах органических соединений зависят от угла поворота одной π-связи относительно другой и выражены наиболее резко при расположении их в одной плоскости. Так, у незамещенного нитробензола, имеющего плоское строение, дипольный момент значительно больше, частота нитрогруппы ниже, а интенсивность соответствующей линии комбинационного рассеяния (раман-линии) намного выше, чем у алифатических нитросоединений.

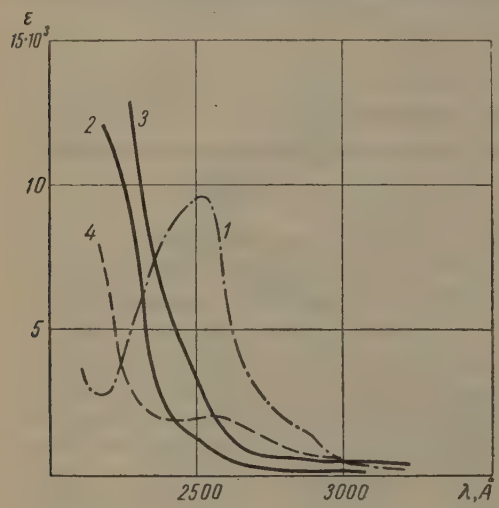
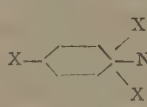


Рис. 1. Спектры поглощения соединений типа

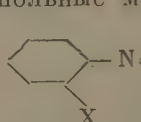


(растворитель — гептан):

1 — X = H, *2* — X = Cl,
3 — X = Br, *4* — X = CH_3

Введение в молекулу нитробензола заместителей в орто-положения в большей или меньшей степени нарушает компланарность системы «бензольное кольцо — нитрогруппа» и ослабляет признаки сопряжения. Очевидно, плоскость, в которой лежит нитрогруппа, может быть повернута вокруг связи C—N относительно плоскости бензольного кольца на некоторый угол θ, который в принципе может достигать 90°. Вместе с этим возможны небольшие изменения некоторых валентных углов и межатомных расстояний.

Количественные связи между признаками сопряжения и углом θ мало изучены. Между тем, их исследование имеет важное значение для изучения природы взаимного влияния атомных групп в сложных молекулах. Различные виды взаимного влияния должны по-разному зависеть от угла θ; проявления индуктивного эффекта должны мало зависеть от него.

В этой работе исследованы ультрафиолетовые спектры поглощения, спектры комбинационного рассеяния и дипольные моменты орто-производных нитробензола, в том числе — типа  , с различными заместителями X. Мы избрали заместители, менее способные влиять на нитрогруппу через бензольное кольцо; о подобном влиянии можно

косвенно судить по данным для нитрилов (а также для молекул X—C$_6$H$_4$—NO$_2$ [1]). Признаки сопряжения групп. C≡N и ·NO$_2$ с бензольным кольцом довольно сходны, однако группа CN, имеющая линейную конфигурацию, очень мало подвержена влиянию стерических факторов.

В таблице для каждого из исследованных соединений даны:

1) разность ($\Delta\omega$) между частотами валентного симметричного колебания нитрогруппы исследованного вещества и нитробензола (в бензольных растворах); для нитрилов приведены соответствующие данные для частот C≡N; при наличии дублетов ω_{NO_2} взято промежуточное значение частоты (отмечено знаком «~»);

2) коэффициент интегральной интенсивности линии нитрогруппы I_{NO_2} (п, соответственно, нитрильной группы, I_{CN}) в спектрах комбинационного рассеяния бензольных растворов*; за единицу принята 0,01 интенсивности линии 313 см$^{-1}$ CCl_4 в расчете на 1 моль; точность ±20%; возбуждение от Hg 4358Å;

3) длины волн максимумов полос поглощения (λ в Å)*; в скобках даны значения ε/1000, где ε — молярный (десятичный) коэффициент поглощения в максимуме полосы; кроме этого, даны значения ε в области 2500° Å (ε_{2500});

4) дипольный момент μ в бензоле, в дебаях; данные со знаком «+» получены нами*, остальные взяты из литературы;

5) разница $\Delta\mu$ между данными опыта и данными расчета μ сложных молекул по схеме векторной аддитивности моментов соответствующих монопроизводных бензола (принято для PhCl μ = 1,58, для PhBr μ = 1,53);

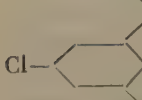
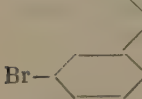
6) угол θ, вычисленный при допущении, что расстояние между атомом O нитрогруппы и атомом орто-заместителя близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов этих двух атомов; для *о*-нитротолуола было принято, что расстояния O···H до двух атомов H метильной группы одинаковы и равны 2,5Å. (Если принять CH_3 за сферу с радиусом 2 Å, получим θ = 85 Å; это значение хуже согласуется со спектроскопическими данными, которые говорят в пользу принятой конфигурации с отсутствием вращения CH_3 вокруг связи C—C).

При вычислении θ и $\Delta\mu$ учитывалось вероятное увеличение углов между связями C—N и C—X на 1—5°, изменения углов O—N—O и C—N—O (на основе данных о деформационных коэффициентах упругости) и изменения длины связи C—N в пределах 1,36—1,46 Å, имея в виду данные Жданова и Гольдера [2] для некоторых нитросоединений. При ориентировочной оценке величин поправок, учитывающих различные факторы (в том числе рассмотренные ниже), которые влияют на θ, данные расчета в таблице следует считать весьма приближенными.

Модель молекулы, в которой соприкасающиеся атомы уподоблены жестким сферам, дает одинаковые значения θ для молекул типа и типа . В действительности во втором случае признаки сопряжения ослаблены гораздо сильнее.

Учет реальной формы зависимости сил отталкивания от расстояния между соприкасающимися атомами с использованием потенциала Леннарда—Джонса, а также изменений углов C—C—X, C—C—N и O—N—O показывает, что при введении второго орто-заместителя угол θ может значительно возрасти. Можно представить себе, что потенциальная энергия молекулы (U) складывается из энергии плоской модели (U_0) при

* Подробности о технике измерений см. в [1].

Соединение	ω_{NO_2}, см$^{-1}$	$\Delta\omega$, см$^{-1}$	I_{NO_2}	УФ-спектры в гептане	ε_{2500}	μ	$\Delta\mu$	θ
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$		+36	40	—	—	3,2	—0,8	—
	1347	0	700	2850(1,5); 2520(9,6)	9600	4,00	0	0°
		0	1300	2670(11)	—	2,56	+0,15	0°
		+6	600	3080(2,5); 2480(3,5)	3500	4,83	—0,3	30°
		+1	500	2860(1,6); 2500(6)	6000	3,68	—0,2	30°
		+19	170	Нет максимумов	1400	3,53	—0,3	—
		+1	700	2900(1,6); 2450(7)	6600	—	—	35°
		+7	300	2880(1,2); 2450(4);	3800	4,36+	—0,6	60°
		~+7	—	2950(1,3); 2450 (4)	3600	4,20	—0,7	65°
		~+3	—	3050(1,8); 2300(11,3)	4200	3,90	—0,8	70°
		+17	250	Нет максимумов (см. рис. 1)	1900	3,66	—0,4	45°
		+18	50		500	~5,0*	~0,5	—
		+14	50		1300	3,22+	—0,7	70°**
		~+9	50		3500	3,17+	—0,7	—
	ω_{CN}		J_{CN}					
	2230	0	330	2720(0,8); 2230(13)	—	4,0	0	
		+2	360	2700(0,8); 2310(15)	—	2,5	+0,1	
		+4	420	2950(1,4); 2450(14)	—	3,75+	—0,15	
		—1	650	2890(3,9); 2300(8,2)	—	—	—	

* Значение μ дихлорнитробензола недостоверно (данные разных авторов сильно расходятся).

** По рентгенографическим данным Жданова и Гольдера [2] у 3,5-дихлор-4-нитроанилина $\theta = 64°$.

отсутствии отталкивания и энергии, затрачиваемой на преодоление сил отталкивания ($U_{отт}$), на деформацию углов (C—C—X, C—C—N и др.) ($U_{деф}$) и на поворот нитрогруппы на угол θ относительно бензольного кольца (U_θ); таким образом,

$$U = U_0 + U_{отт} + U_{деф} + U_\theta$$

(зависимость $U_\theta = f(\theta)$, по-видимому, имеет косинусоидальную форму [3]).

Таблица показывает, что CH_3 меньше, чем атом Cl, ослабляет признаки сопряжения нитрогруппы с бензольным кольцом. У орто-производных диметиланилина наблюдаются обратные соотношения.

Это связано с геометрическими факторами, которые определяют возможности сближения с разветвленными группами CH_3 *. Кроме того, кулоновское взаимодействие некоторых избыточных зарядов соприкасающихся атомов полярных групп NO_2 и X (или CH_3 и X), как показывает расчет, может изменить θ на $\sim 1-10°$ в ту или другую сторону (в зависимости от знаков зарядов).

На первый взгляд можно было ожидать, что в ряду орто-производных нитробензола с заместителями X = F, Cl, Br, J частота NO_2 будет возрастать, а поглощение в области 2500 Å (где у незамещенного нитробензола лежит интенсивная полоса) будет ослабевать. В действительности это наблюдается только у первых членов ряда. При переходе от хлор- к бром- и йодпроизводным ω_{NO_2} даже понижается, а поглощение в области 2500 Å усиливается.

Это указывает на ограниченность возможностей непосредственного использования частоты нитрогруппы для суждения о нарушениях компланарности. Вполне возможно, что увеличение массы заместителя X заметно влияет на ω_{NO_2} в сторону снижения; возможно также непосредственное влияние на ω_{NO_2} силового поля X. Тем не менее можно констатировать, что в результате введения двух атомов хлора ω_{NO_2} становится ближе к частоте нитропропана (1383 $см^{-1}$), чем к частоте незамещенного нитробензола (1347 $см^{-1}$). В то же время у аналогичных производных бензонитрила частота повышается незначительно.

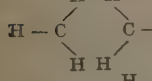
В спектрах поглощения при переходе к бром- и йодпроизводным начинает доминировать система «бензольное кольцо—галоид». Йодбензол имеет интенсивную полосу в области 2300 Å, т. е. ближе, чем другие галоидобензолы; спектр поглощения *о*-йоднитробензола почти идентичен спектру йодбензола.

Трудности в интерпретации спектров поглощения, отчасти связанные с непосредственным влиянием орто-заместителей X на бензольное кольцо и на спектр поглощения, можно уменьшить, если ввести в молекулу нитробензола группу NH_2 (или подобную ей) в пара-положение. Пара-нитроанилин имеет более близкую и ярко выраженную полосу поглощения, по изменениям которой легче проследить влияние орто-заместителей; при введении двух атомов Cl эта полоса почти исчезает и спектр становится близким к спектру незамещенного анилина (рис. 2); можно сказать, что здесь почти полностью нарушается взаимодействие с нитрогруппой.

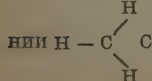
Зная зависимость λ и энергии молекулы в основном состоянии от угла θ можно оценить зависимость энергии возбужденной молекулы от θ. Так как λ сравнительно мало зависит от этого угла, то едва ли двоесвязанность C—N у возбужденных молекул велика.

---

* Максимальное сближение метильных групп достигается при расположении



; максимальное сближение CH_3 и Cl достигается при расположении



, во втором случае вычисленные формально «радиусы» существенно меньше.

Интерпретация дипольных моментов затрудняется отсутствием точных сведений об углах C — C— Hal и др. По [2] у 3,5-дихлор-4-нитроанилина (и также у 2,4,6-трихлорбензонитрила) углы C — C — Hal составляют ~123°, а угол O—N—O составляет ~110°; для других соединений данных нет, и нам пришлось ограничиться ориентировочной оценкой (так, для трибромнитробензола было принято значение угла C — C—Br 125°). Таблица во всяком случае показывает, что аномалии в дипольных моментах, наблюдаемые у плоской молекулы нитробензола, при введении в оба орто-положения метильных групп значительно уменьшаются, а при введении атомов хлора или брома становятся совсем незначительными.

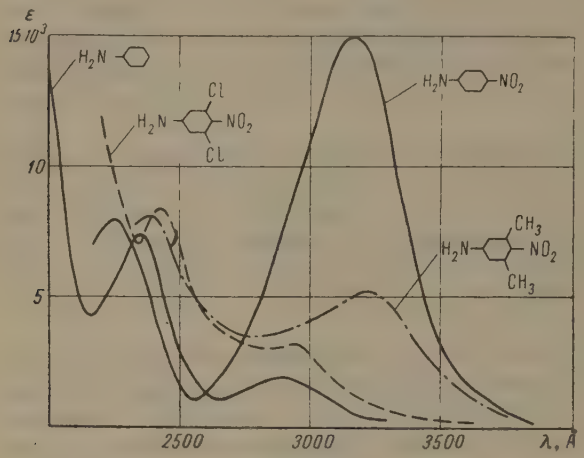


Рис. 2

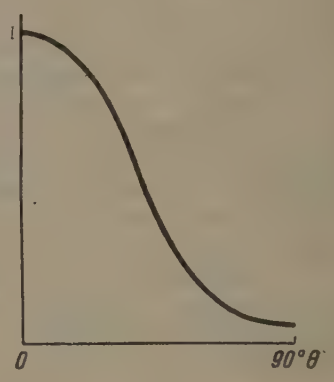


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения в гептане. Штрих-пунктирная кривая построена на основании аналогии со спектрами подобных соединений

Рис. 3. Зависимость интенсивности I линии нитрогруппы в спектре комбинационного рассеяния от угла θ

По мере увеличения объема заместителя X интенсивность линии нитрогруппы в спектре комбинационного рассеяния резко падает и в конце концов приближается к значениям, характерным для молекул без сопряжения. Ориентировочный характер зависимости $I = f(\theta)$ представлен кривой на рис. 3. Сходная по форме кривая получается для зависимости $\Delta\mu = f(\theta)$.

Все рассмотренные параметры молекул могут быть использованы лишь со значительными ограничениями. Можно, однако, констатировать, что введение двух атомов Cl в орто-положения при угле θ около 60—70° приводит к почти полному подавлению наблюдавшихся признаков сопряжения (в меньшей степени это относится к ω_{NO_2}). Полученные данные показывают, что индуктивный эффект не оказывает большого влияния на свойства нитросоединений. Так как нитрогруппа принадлежит к числу наиболее полярных, то у других типов соединений можно ожидать еще меньшего значения этого эффекта.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Шорыгин П., Егорова З., Ж. физ. химии, **32**, 915 (1958); Докл. АН СССР, **118**, 763 (1958).
2. Жданов Г., Гольдер Г., Ж. физ. химии, **29**, 1248 (1955).
3. Самойлов С., Дяткина М., Ж. физ. химии, **22**, 1294 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. М. СУЩИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ CH

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального и теоретического исследования спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров в области валентных колебаний CH некоторых углеводородов. Экспериментальное изучение данной области спектра связано с большими трудностями, так как сюда попадает большое число близко расположенных и частично перекрывающихся линий. Поэтому изучение спектров комбинационного рассеяния проводилось при помощи спектральных приборов с большой дисперсией. Кроме того, широко использовались измерения в поляризованном свете, дававшие возможность разделить линии, имеющие разную поляризацию.

Фотографический метод легко позволяет выделить деполяризованные линии. В фотоэлектрическом методе, используя модуляцию светового пучка при помощи поляроида, оказалось возможным выделить поляризованные линии (подробности методики получения этого нового типа поляризационных спектров будут описаны отдельно). Вид спектра одного из углеводородов представлен на рис. 1. При расчете частот применялась обычная методика [1], видоизмененная в соответствии с использованием электронных счетных машин [2].

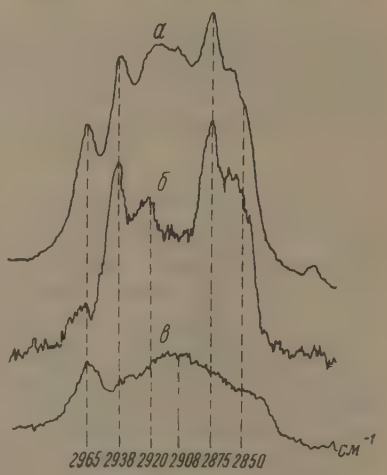


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния *н*-гексана в области валентных колебаний CH: *а* — в естественном свете, *б* — поляризованная компонента, *в* — деполяризованная компонента спектра

При исследовании спектров прежде всего встает вопрос об отнесении наблюдаемых линий к той или иной группе. Решить этот вопрос чисто теоретически, на основе расчета частот, невозможно: из-за близости частот точность расчета оказывается недостаточной для надежной интерпретации; кроме того, число наблюдаемых линий обычно превосходит число линий, предсказываемых теорией. Вследствие этого для интерпретации наблюдаемых линий существенное значение имеет сопоставление всей совокупности их параметров в ряду близких между собой соединений. Этот метод исследования позволяет провести достаточно убедительное отнесение линий в рассматриваемой области спектра к той или иной группе [3, 4].

Начнем с рассмотрения спектров парафинов нормального строения. В спектрах этого класса углеводородов имеются четыре довольно резкие, сильно поляризованные линии, с частотами около 2850, 2875, 2920 и 2938 $см^{-1}$, несколько более широкая деполяризованная линия с частотой $\sim$2965 $см^{-1}$ и очень широкая линия (скорее полоса) в области 2908 $см^{-1}$ (рис. 1). Сравнение спектров различных *н*-парафинов показывает [3, 4], что частоты рассматриваемых линий строго характеристичны, численные значения степени деполяризации также меняются незначительно, интенсивности же

4*

(в расчете на 1 граммолекулу) с удлинением цепочки ведут себя различно. Для трех линий (2850, 2920 и 2908 $см^{-1}$) они заметно возрастают с увеличением числа групп CH_2 в молекуле, для остальных трех линий возрастание есть, но более слабое (рис. 2), и его можно объяснить за счет частичного перекрывания линий.

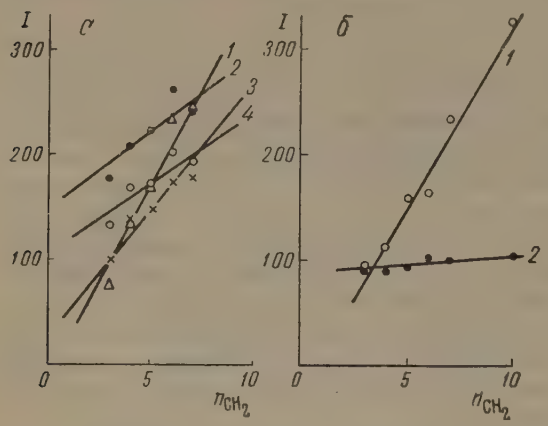


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий *I* от числа групп CH_2 в молекуле *н*-парафинов; *а* — поляризованные линии: *1* — $\nu = 2850$ $см^{-1}$, *2* — $\nu = 2875$ $см^{-1}$, *3* — $\nu = 2920$ $см^{-1}$, *4* — $\nu = 2938$ $см^{-1}$; *б* — деполяризованные линии: *1* — $\nu = 2908$ $см^{-1}$; *2* — $\nu = 2965$ $см^{-1}$

Среди изопарафинов большой интерес представляют те, которые имеют только группы CH_3 — тетраметилметан и гексаметилэтан. В спектрах этих углеводородов есть деполяризованная линия ~ 2965 $см^{-1}$, аналогичная линии с той же частотой *н*-парафинов, сильно поляризованная линия 2909 $см^{-1}$, наиболее интенсивная в спектре, и сравнительно слабые поляризованные линии в области 2870÷2890 $см^{-1}$. Линий в области 2920 и 2940 $см^{-1}$, аналогичных линиям *н*-парафинов, не наблюдается.

Отмеченные особенности спектров не могут быть объяснены на основе расчетов в том приближении, которым мы до сих пор пользовались. В табл. 1 приведены данные подобных расчетов, проведенных нами для нескольких парафинов при помощи описанной в [2] строгой методики. Как можно видеть, расчет дает для симметричной линии группы CH_3 всегда строго одно и то же значение частоты 2899 $см^{-1}$. Для несимметричных линий по расчету получаются также очень мало отличающиеся значения. Таким образом, расчет может объяснить наличие в спектрах всего двух линий, принадлежащих группе CH_3, причем требует соблюдения строгой характеристичности частот этих линий. С точки зрения внутренней симметрии группы CH_3 (симметрия C_{3v}) в спектрах также должны наблюдаться только две линии: симметричная и вырожденная. Наиболее естественно интерпретировать, например, в *н*-парафинах линию ~ 2870 $см^{-1}$ как симметричную, а линию ~ 2965 $см^{-1}$ как вырожденную линию группы CH_3. При этом возникают, однако, следующие трудности.

1. Должна быть найдена интерпретация «лишних» линий, наличие которых не следует из проведенных расчетов и из внутренней симметрии группы CH_3.

2. В тетраметилметане и гексаметилэтане наиболее интенсивная поляризованная линия имеет частоту 2909 $см^{-1}$. Казалось бы, что именно эта линия должна быть интерпретирована как полносимметричная линия группы CH_3. Однако смещение полносимметричной частоты при переходе от *н*-парафинов к тетраметилметану от значения 2870 $см^{-1}$ до значения 2909 $см^{-1}$ противоречит результатам расчета.

3. Расщепление полносимметричной частоты на 2—3 линии противоречит расчету.

Наиболее рационально, как нам кажется, искать причину отмеченных трудностей в несовершенстве применявшейся теории. В проводившихся до сих пор расчетах (в том числе и в наших расчетах, результаты которых приведены в табл. 1) учитываются динамические взаимодействия лишь атомов H, входящих в одну и ту же группу, динамические же взаимодействия групп CH_2 и CH_3 между собой не учитываются. Между тем взаимодействие атомов H, входящих в данную группу, с атомами H, входящими в

Таблица 1

Частоты валентных колебаний групп CH в парафинах по данным расчета (ν, см$^{-1}$)

Вещество	Тип симметрии	Интерпретация				
		CH_2 симметрич.	CH_3 симметрич.	CH_2 несимметрич.	CH_3 вырожден.	CH
н-бутан	Ag	2927	2899	—	2976	—
	Bg	—	—	2968	2981	—
	Bu	2928	2899	—	2976	—
	Au	—	—	2973	2989	—
н-пентан	A_1	2926 2930	2899	—	2976	—
	B_2	—	—	2970	2985	—
	B_1	2928	2899	—	2976	—
	A_2	—	—	2966 2978	2999	—
Тетраметилметан	A_1	—	2899	—	—	—
	E	—	—	—	2977	—
	F_1	—	—	—	2975	—
	F_2	—	2899	—	2977	—
2,3-диметилбутан	Ag	—	2899	—	2977 2979	2950
	Bg	—	2899	—	2975 2976	—
	Bu	—	2899	—	2977 2980	2957
	Au	—	2899	—	2975 2976	—

другие группы (прежде всего в соседние), несомненно, существует: именно этими взаимодействиями объясняется различная стабильность поворотных изомеров. Учет их может быть проведен в рамках обычной схемы расчета. Для этого достаточно принять неравными нулю коэффициенты динамического взаимодействия колебательных координат q для ближайших атомов водорода. Схема взаимодействия приведена на рис. 3, а в табл. 2 указаны обозначения соответствующих коэффициентов взаимодействия.

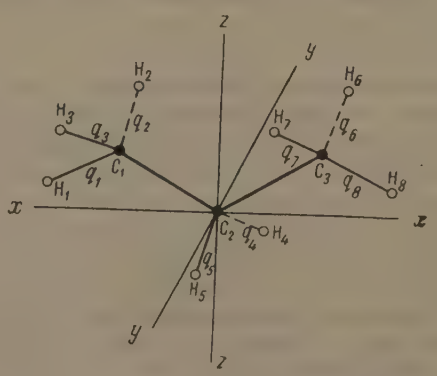


Рис. 3. Взаимодействие атомов водорода соседних групп

Весьма существенно, что учет взаимодействия близких групп CH приводит в ряде случаев к исправлению диагональных коэффициентов матрицы динамического взаимодействия. Величины поправок зависят от симметрии молекул и типа симметрии рассматриваемого колебания. Вследствие этого учет вводимых нами коэффициентов приводит к смещению и расщеплению частот валентных колебаний CH. Таким образом получают объяснение наблюдающиеся на опыте особенности поведения линий: смещения и расщепления некоторых линий, принадлежащих данной группе, при переходе от одной молекулы к другой или при изменении положения данной группы внутри молекулы.

Для вычисления коэффициентов x_i мы воспользовались данными для тетраметилметана. Результаты расчета приведены в табл. 2.

В случае n-парафинов проведенный нами расчет показал, что взаимодействие атомов Н, принадлежащих разным группам, приводит к заметному изменению частот валентных колебаний СН только двух групп CH_2: расположенных как раз в середине молекулы при четном числе атомов углерода или примыкающих к среднему атому углерода при нечетном числе атомов углерода в молекуле. Этим двум «центральным» группам CH_2 в спектрах n-парафинов должна соответствовать своя совокупность частот, отличающихся от частот других групп CH_2. Величины поправок в обоих случаях оказались одинаковыми [3].

Таблица 2

Коэффициенты динамического взаимодействия координат q

Взаимодействующие координаты	Расстояние взаимодействующих атомов Н, Å	Коэффициент взаимодействия	
		обозначение	численное значение
q_1; q_2	1,78	$x_0 = h$	0,05
q_3; q_5	2,49	x_1	0,05
q_3; q_4	3,06	x_2	0,04
q_3; q_7	2,51	x_3	0,05
q_3; q_6	3,08	x_4	0,04
q_1; q_8	4,29	x_5	0,00
q_1; q_7	3,74	x_6	0,00

Проведенное рассмотрение позволяет дать следующую интерпретацию линиям в области валентных колебаний СН в спектрах n-парафинов. Линии 2875 и 2965 $см^{-1}$, интенсивность которых почти не меняется с удлинением цепочки, следует приписать колебаниям групп CH_3, причем сильно поляризованная линия 2875 $см^{-1}$ соответствует симметричным колебаниям, деполяризованная линия 2965 $см^{-1}$ — вырожденным колебаниям этой группы. Линия 2938 $см^{-1}$, интенсивность которой также почти не меняется при увеличении числа групп CH_2 в молекуле, может быть приписана симметричным колебаниям «центральных» групп CH_2. Поскольку число таких групп всегда одно и то же, а именно две, то и интенсивность этой линии не зависит от длины цепочки. Эта линия, в соответствии с расчетом, должна быть смещена примерно на 20 $см^{-1}$ по отношению к линии того же типа у обычных (нецентральных) групп CH_2, т. е. последняя должна лежать в области 2920 $см^{-1}$. В этой области у n-парафинов действительно наблюдается сильно поляризованная линия, перекрывающаяся частично с широкой деполяризованной линией 2908 $см^{-1}$; интенсивности этих линий возрастают с числом групп CH_2 в молекуле. Деполяризованную линию $\sim$2908 $см^{-1}$ естественно отнести к антисимметричным колебаниям групп CH_2. Поляризованную линию 2850 $см^{-1}$ можно интерпретировать как усиленный благодаря резонансу Ферми обертон частоты 1450 $см^{-1}$, принадлежащей деформационному колебанию типа α группы CH_2.

Проведенное рассмотрение спектров комбинационного рассеяния парафинов в области валентных колебаний СН показывает, что в данной области имеет место аддитивность в том смысле, что наблюдаемые спектры представляют собой наложение линий, принадлежащих отдельным группам CH_3, CH_2 и СН. Однако параметры этих линий не остаются строго неизменными: положение рассматриваемой группы в молекуле и общая структура молекулы влияют более или менее сильно на указанные параметры, причем относительно небольшие изменения частот приводят к смещениям и расщеплениям линий. Наиболее устойчивы параметры линии $\sim$ 2965 $см^{-1}$. Интенсивность этой линии (на одну группу CH_3) настолько характеристична, что может служить для определения числа групп CH_3 в парафинах неизвестного строения.

Установленная для разнообразных типов парафинов аддитивность спектров комбинационного рассеяния в отношении групп CH_3, CH_2 и СН имеет полную аналогию в инфракрасных спектрах. Следует заметить, что в инфракрасной спектроскопии указанная аддитивность часто несколько переоценивается. Вследствие этого некоторые особенности спектров, связанные с отклонениями от характеристичности, в ряде случаев не отмечаются.

Цитированная литература

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул.— Гостехиздат, 1949.
2. Подловченко Р. И., Сущинский М. М., Оптика и спектроскопия, 2, 49 (1957); Подловченко Р. И., Сущинский М. М., Физич. сб. Львовского гос. ун-та, 3, 99 (1957).
3. Сущинский М. М., Диссертация.— ФИАН, 1957.
4. Сущинский М. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, 348 (1947).

В. Д. БОГДАНОВ и М. М. СУЩИНСКИЙ

КОЭФФИЦИЕНТЫ АНГАРМОНИЧНОСТИ И РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРЕННИХ КОЛЕБАНИЙ ГРУПП CH

Аддитивность колебательных спектров углеводородов в отношении входящих в их молекулы групп CH_3, CH_2 и CH проявляется не только в области основных тонов [1], но и в области обертонов. Мы воспользовались этой аддитивностью для нахождения коэффициентов ангармоничности.

Были исследованы инфракрасные спектры нескольких нормальных и сильно разветвленных парафинов в области основных тонов валентных колебаний CH ($\sim$2900 см$^{-1}$), первого и второго обертонов ($\sim$5800 и $\sim$8700см$^{-1}$, соответственно) и составного тона (4200 см$^{-1}$), а также спектры комбинационного рассеяния в области первого обертона ($\sim$5800 см$^{-1}$). Сопоставляя ход изменения интенсивности отдельных линий в спектрах разных углеводородов с числом групп CH_2 и CH_3 в них, можно отнести линии к тем или иным группам. Интерпретация экспериментальных частот приведена в таблице.

Интерпретация		Частоты ν, см$^{-1}$	
группа	тип колебаний	эксперимент.	вычисленные
CH_3	$E_{\text{вал}}$	$\nu_0 = 2958$ $\nu_1 = 5876$ $\nu_2 = 8760$	$\nu = 2998$ $x = 0{,}0067$ $\nu_2 = 8753$
CH_2	$B_{1\text{вал}}$	$\nu_0 = 2928$ $\nu_1 = 5784$ $\nu_2 = 8565$	$\nu = 3000$ $x = 0{,}012$ $\nu_2 = 8568$
CH_3	$A_{1\text{вал}}$	$\nu_0 = 2872$ $\nu_1 = 5774$ $\nu_2 = 8675$	$\nu = 2842$ $x = -0{,}0052$ $\nu_2 = 8695$
CH_2	$A_{1\text{деформ}}$	$\nu_1 = 2855$ $\nu_3 = 5690$ $\nu_5 = 8320$	$\nu = 1462$ $x_{\text{д}} = 0{,}006$ $\nu_5 = 8350$

Коэффициенты ангармоничности x также приведены в таблице. Обращает внимание сравнительно малая величина этих коэффициентов.

Нами проведен расчет резонансного взаимодействия валентных колебаний группы CH_2 с деформационными колебаниями этой группы. Схема расчета в общем совпадает с расчетом молекулы CO_2 [2—4]. Согласно интерпретации, данной в [1], $\nu_1 = 2920$ см$^{-1}$ есть частота валентного полносимметричного колебания группы CH_2, $\nu_2 = 2850$ см$^{-1}$ — частота первого обертона внутреннего деформационного колебания этой группы. Обозначим через I_1 и I_2 — интенсивности линий комбинационного рассеяния частот ν_1 и ν_2, а через ρ_1 и ρ_2 — степень их деполяризации. Расчет дает I_2/I_1—0,89, $\rho_1 = 0{,}09$, $\rho_2 = 0{,}08$. Экспериментальные значения этих величин для *н*-додекана (*н*-парафина со значительным преобладанием числа групп CH_2 над числом групп CH_3) таковы: $I_2/I_1 = 0{,}96$, $\rho_1 = 0{,}20$, $\rho_2 = 0{,}18$.

Принимая во внимание трудности измерений в условиях частичного перекрывания линий и ориентировочный характер расчета, согласие может считаться удовлетворительным.

Цитированная литература

1. Сущинский М. М., см. настоящий номер журнала, стр 1073.
2. Fermi E., Z. Phys., 71, 250 (1931).
3. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул.— ГИТТЛ, 1949.
4. Плачек Г., Релеевское рассеяние и раман-эффект.— ОНТИУ, 1935.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. И. СОКОЛОВСКАЯ и П. А. БАЖУЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния в жидкости от температуры изучалась неоднократно [1—6]. Большинство экспериментальных результатов, качественно согласующихся между собой, показывает, что интенсивность стоксовых линий убывает с ростом температуры. Следует, однако, заметить, что количественные результаты, полученные разными авторами, сильно отличаются друг от друга.

Мы поставили задачей более детально исследовать эту зависимость, так как этот вопрос представляет большой интерес при изучении межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий в жидкости. Данная работа является продолжением работы [7]. Условия съемки спектров частично описаны нами ранее [7]. Добавим лишь, что для температурных опытов мы пользовались кюветой (рис. 1,*а*), через стеклянную рубашку *б* которой продувались пары азота в случае низких температур и горячий воздух в случае высоких температур. Вторая вакуумная рубашка *в* предохраняла стенки и окошко сосуда от обмерзания при низких температурах. Температура исследуемого вещества определялась при помощи термопары. Ширина щели спектрографа могла быть от 1,5 до 0,5 $см^{-1}$ на спектре в зависимости от ширины изучаемой линии. Интенсивность линии измерялась планиметрированием ее контура.

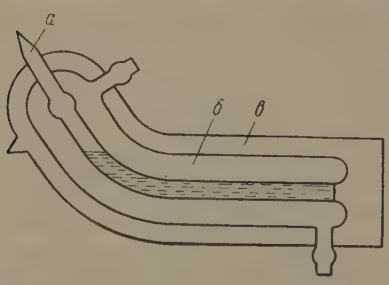


Рис. 1. Сосуд для исследования комбинационного рассеяния света при разных температурах.

Истинный контур линии получался путем обработки наблюдаемого по методу, описанному в работе [8]. В результате вводились поправки на температурные изменения плотности и показателя преломления вещества. Специально проведенные исследования показали, что в нашей установке влияние показателя преломления проявляется лишь в изменении яркости рассеянного излучения при выходе из сосуда [9]. Все же остальные эффекты, связанные с вариациями показателя преломления (изменение коэффициента отражения на границе жидкость—стекло, изменение конфигурации лучей возбуждающего излучения внутри сосуда, изменение условий отображения сосуда на щель спектрального прибора), не приводили к необходимости введения каких бы то ни было дополнительных поправок. Температура опытов менялась в пределах 120°. Интенсивность каждой комбинационной линии измерялась при четырех разных температурах.

Как показал эксперимент, интенсивность стоксовых комбинационных линий убывает с повышением температуры, но изменения эти не столь велики, как в работах [2—4]. Мы также нашли, что поведение интенсивности линий зависит от структуры молекулы. В качестве иллюстрации на рис. 2 из всех исследованных молекул приведены результаты измерения

температурного хода интенсивности некоторых линий тетраметилэтилена и сероуглерода. Интенсивность линий тетраметилэтилена меньше всего подвержена температурному воздействию, в то время как интенсивность линий сероуглерода очень сильно убывает с ростом температуры.

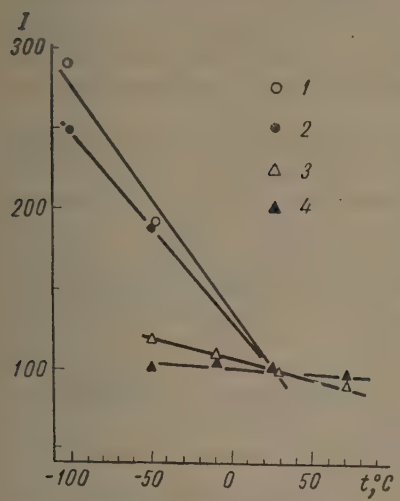


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности линий сероуглерода (*1*— $\Delta\nu$=796 см$^{-1}$, *2*—$\Delta\nu$=656 см$^{-1}$) и тетраметилэтилена (*3* — $\Delta\nu$ = =1670 см$^{-1}$, *4* — $\Delta\nu$ = 690 см$^{-1}$)

Выяснилось также, что температурный ход интенсивности определяется не только структурой молекулы, но также типом связей, участвующих в колебании. В табл. 1 приведены результаты измерений интенсивности для двух температур относительно тех же линий, принятых при 25° за 100. В последней графе дано изменение интенсивности на 100°. Для характеристики линий в таблице приведена их степень деполяризации, взятая из работы [10].

Как видно из табл. 1, наибольшим изменениям с температурой подвержены, как правило, деформационные колебания (например, линии толуола 623 и 1606 см$^{-1}$ и линии циклопентана 1031 и 1449 см$^{-1}$). Валентные колебания единичных связей менее чувствительны к температуре (толуол 1211 см$^{-1}$, тетраметилэтилен 690 см$^{-1}$). Но нельзя провести резкой грани между поведением интенсивности линий с различной степенью деполяризации. Так, поляризованная линия 992 см$^{-1}$ бензола претерпевает сильные изменения интенсивности на интервале температур в 50° [7]. То же самое можно сказать о поведении комбинационных линий, соответствующих колебаниям двойной связи. В частности, мы исследовали ход интенсивности с температурой линий, принадлежащих колебаниям двойной связи в некоторых углеводородах, близких по структуре. Если двойная связь находится на краю цепочки (гептен-1, диаллил), а также для дипропенила, у которого сопряжены двойные связи, изменение интенсивности соответствующей линии максимально. Несколько медленнее интенсивность убывает с повышением температуры у 3-этилпентена-2 и тетраметилэтилена, где двойная связь экранируется соседними группами атомов.

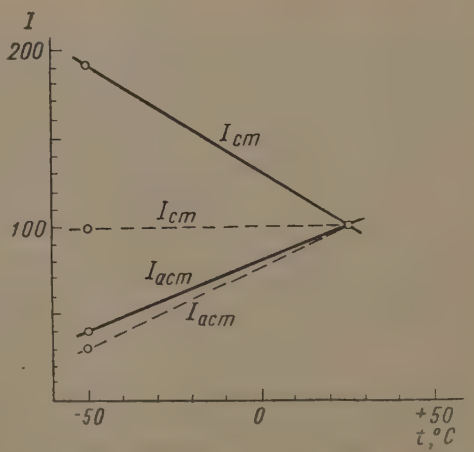


Рис. 3. Поведение интенсивности стоксовой ($I_{ст}$) и антистоксовой ($I_{аст}$) компонент линии 656 см$^{-1}$ сероуглерода в интервале температур + 25° ÷ 50°. Сплошная линия — экспериментальные данные, пунктир — результаты расчета

В спектре комбинационного рассеяния сероуглерода представляло интерес изучить влияние температуры на интенсивность линии 796 см$^{-1}$, соответствующей обертону деформационного колебания 397 см$^{-1}$, и линий 648 и 805 см$^{-1}$, принадлежащих колебаниям молекулы с возбужденным нижним состоянием. С понижением температуры от +25 до —70° интенсивность обертона 796 см$^{-1}$ увеличивается в 2,5 раза, тогда как по теории она должна уменьшиться приблизительно на 20%. При тех же из-

менениях температуры интенсивность линий 648 и 805 $см^{-1}$ уменьшается всего на 40%, тогда как, согласно теории, должно наблюдаться уменьшение в 4 раза. В спектре сероуглерода, кроме того, нам удалось достаточно надежно провести исследование поведения с температурой антистоксового сателлита 656 $см^{-1}$. Как показали наши измерения, интенсивность этой антистоксовой линии убывает с понижением температуры, в то время как интенсивность стоксовой линии растет. Согласно существующим представлениям, интенсивности той и другой должны убывать с понижением температуры.

Наблюдаемое и теоретическое температурное изменение интенсивностей антистоксовой, а также стоксовой линии 656 $см^{-1}$ сероуглерода представлено на рис. 3. Можно видеть, что наблюдаемое изменение интенсивности антистоксовой линии — 60% близко к вычисленному — 70%. В том же интервале температур интенсивность стоксовой линии меняется на 90%, тогда как согласно теории она должна оставаться постоянной. Необходимо отметить, что отношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой комби-

Таблица 1

Температурная зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния ряда жидкостей ($I_{25°} = 100$)

Вещество	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	ρ	I_t *		ΔI на 100°
			+10°	—10°	
Толуол	521	0,61	90	110	18
	623	0,73	80	110	27
	786	0,09	88	109	19
	1211	0,13	90	107	15
	1606	0,70	83	111	25
			+40°	—70°	
Циклопентан	899	0,12	95	130	30
	1031	0,82	95	136	37
	1449	0,72	93	148	50
			+70°	—50°	
Тетраметилэтилен	504	0,70	90	116	20
	690	0,15	94	110	13
	1683	0,13	90	117	22
			+100°	—10°	
3-этилпентен-2	1440—59	0,74	84	112	25
	1670	0,20	90	103	12
			+90°	—10°	
Гептен-1	1642	0,15	77	112	35
			+80°	—50°	
Дипропенил	1657—				
	—1668	0,35	80	130	38
			+50°	—70°	
Диаллил	1416	dp	93	129	30
	1642	0,12	88	138	40

* В отличие от работы [7], в данной статье в интенсивность I внесена поправка на показатель преломления исследуемого вещества.

Таблица 2

Изменение ширины δ и интенсивности *I* линий комбинационного рассеяния в зависимости от температуры

Вещество	Δν, см⁻¹	ρ	*t*°	δ, см⁻¹, ширина линии	Δδ, см⁻¹, изменение ширины линии	$I_t / I_{25°}$
Гептен-1	1642	0,15	—10 +90	4,0 5,5	1,5	1,35
Диаллил	1642	0,12	—70 +55	6,0 6,2	0,2	1,40
Сероуглерод	656	0,20	—110 +25	0,7 0,8	0,1	2,9
	796	0,20	—110 +25	4,1 4,5	0,4	2,5
Толуол	623	0,73	—10 +100	6,4 15,0	9,0	1,27
	1606	0,70	— 10 +100	6,4 13,4	7,0	1,25

национных линий 656 см$^{-1}$, измеренное для линии 656 см$^{-1}$ молекулы сероуглерода при температурах +25 и —50°, не согласуется с теоретическими данными.

Проведенные исследования показывают, что существующая теория температурной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния не объясняет наблюдаемых явлений. Температурный ход интенсивности, полученный экспериментально, нельзя также объяснить как результат неточного определения интегральной интенсивности линии, уширенной за счет повышения температуры, у которой не учтены крылья [11]. Наши опыты показали, что полуширина линий и их интенсивность по-разному зависят от температуры. Известно [7], что полуширина поляризованных линий мало меняется с ростом температуры, тогда как деполяризованные линии при этом сильно уширяются. Как говорилось выше, поведение интенсивности не зависит от степени деполяризации комбинационных линий. Так, интенсивность поляризованных линий, принадлежащих колебаниям двойной связи, расположенной на краю цепочки, сильно меняется с температурой, полуширина же остается практически постоянной (табл. 2). Точно так же полуширина поляризованных линий 656 и 796 см$^{-1}$ сероуглерода мало подтверждена температурному воздействию, интенсивность же, как мы видим, очень сильно зависит от температуры. Напротив, ширина деполяризованных линий в спектре толуола сильно растет с температурой, в то время как интегральная интенсивность уменьшается незначительно. Следовательно, наблюдаемый эффект нельзя объяснить перераспределением интенсивности в крыльях линии при повышении температуры [11].

Точно так же заметим, что наблюдаемые нами температурные вариации интенсивности трудно объяснить ростом ангармоничности колебаний с температурой [6], так как в наших условиях kT значительно меньше $\hbar\omega$. Предположение о влиянии ангармоничности на температурный ход ин-

тенсивности противоречит также теоретическим расчетам [12]. Нарушение соотношения $I_{ст}/I_{аст}$ для линии 656 $см^{-1}$ сероуглерода показывает, что по-видимому, нельзя полностью объяснить наблюдаемую температурную зависимость интенсивности межмолекулярными взаимодействиями [12], хотя частичное их влияние не исключено. Последнее подтверждается зависимостью температурного хода интенсивности от положения двойной связи в молекуле.

Окончательное решение вопроса о температурной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния требует более подробного теоретического и экспериментального исследования.

Оптическая лаборатория
им. Г. С. Ландсберга
Физического института им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И., Z. Phys., **60**, 364 (1930).
2. Фишкова Л. М., Докл. АН СССР, **75**, 523 (1950).
3. Бобович Я. С., Докл. АН СССР, **98**, 39 (1954).
4. Бобович Я. С., Пивоваров В. М., Докл. АН СССР, **97**, 801 (1954).
5. Bernstein H. J., Allen G., JOSA, **45**, 237 (1955).
6. Стеханов А. И., Числер Э. В., Ж. техн. физ., **25**, 2209 (1955).
7. Соколовская А. И., Бажулин П. А., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, **1**, 225.— Львов, 1957.
8. Бажулин П. А., Раутиан С. Г., Соколовская А. И., Сущинский М. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **29**, 822 (1955).
9. Woodward L. A., George J. H. B., Proc. Phys. Soc., B, **64**, 780 (1951).
10. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов.— Изд. АН СССР, М., 1956.
11. Rosler F. C., Acta. phys. austriaca, **5**, 477 (1952).
12. Бобович Я. С., Пивоваров В. М., Оптика и спектроскопия, **3**, 227(1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

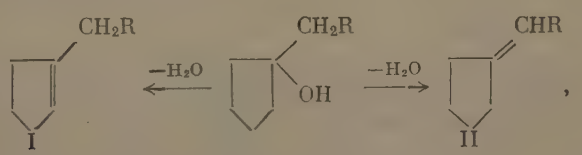
В. Т. АЛЕКСАНЯН, Х. Е. СТЕРИН, А. А. МЕЛЬНИКОВ и А. Ф. ПЛАТЭ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Среди непредельных углеводородов наиболее детально изучены спектры комбинационного рассеяния алифатических моно- и диолефинов. Для моноолефинов Губо [1] экспериментально установил ряд частот, характеризующих шесть возможных типов замещения этилена. Теоретические расчеты Свердлова [2] подтвердили выводы Губо. Оказалось также, что интенсивности и другие параметры линий, непосредственно относящихся к колебаниям двойной связи, являются характеристичными [3—7]. Более того, Акишин и Татевский [5] показали на примере 21 непредельного углеводорода, в том числе и циклических, что интегральная интенсивность (на моль и на одну двойную связь — при отсутствии сопряжения) линии в интервале 1610÷1680 $см^{-1}$ практически постоянна. Этот факт интересен уже потому, что, как известно, интенсивность гораздо более чувствительна к изменениям структуры молекулы, чем частота. Если постоянство интенсивности справедливо и для циклических систем, то к некоторым из них, например, циклопентену, упомянутые частотные признаки Губо явно неприменимы. Поэтому, имея в виду недостаток фактического материала и задачи аналитического определения непредельных циклических углеводородов, мы должны были начать с изучения спектров, в первую очередь, с целью найти характерные частоты.

В настоящей работе исследованы спектры комбинационного рассеяния углеводородов с двойной связью в кольце: 1-этилциклопентена-1, 1-*н*-пропилциклопентена-1 и 1-*н*-бутилциклопентена-1 (первый ряд) и с семициклической двойной связью: этилиденциклопентана, *н*-пропилиденциклопентана и *н*-бутилиденциклопентана (второй ряд). Сделана также попытка установить корреляцию между значением характеристической частоты C=C и особенностью строения олефинов.

Все исследованные углеводороды были получены дегидратацией водной щавелевой кислотой третичных спиртов, синтезированных по реакции Гриньяра из соответственных алкилмагнийбромидов и циклопентанона. При дегидратации каждого спирта получалось одновременно два непредельных углеводорода — с двойной связью в пятичленном кольце и с семициклической двойной связью:



где R = CH_3, C_2H_5 и C_3H_7.

В данных условиях дегидратации относительные количества I и II составляли примерно 7 : 1.

Полученная бинарная смесь углеводородов подвергалась разгонке на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок и для каждого из ком-

понентов определялись показатель преломления, плотность и температура замерзания*.

Методика получения спектров и их измерений была описана ранее [8, 9].

Результаты и их обсуждение

1-Этилциклопентен-1. $t_{кип} = 106{,}0°$ при 760 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1{,}4418$; $d_4^{20} = 0{,}7979$; найдено $MR_D = 31{,}88$; для C_7H_{12} вычислено $MR_D = 31{,}85$, $t_{замерз} = -118{,}55°$; степень чистоты 98,6%. Литературные данные [10]: $t_{кип} = 106{,}3°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4410$; $d_4^{20} = 0{,}7982$; $t_{замерз} = -118{,}4°$.

$\Delta\nu$ ($см^{-1}$) : 215(6,ш), 254 (2), 275 (1), 300 (4), 354 (8), 401 (15), 432 (2), 482 (7, ш), 571 (0), 589 (5), 646 (2, ш), 820 (6, ш), 861 (27), 870 (10, ф), 886 (19, ш), 903 (21), 943 (10), 955 (10), 973 (5), 1025 (24), 1050 (5), 1064 (16), 1073 (8), 1130 (7), 1151 (6), 1205 (20), 1233 (11), 1252 (4), 1270(2), 1295(8), 1309(4), 1324(4), 1439 (100, ш), 1464(37, ш), 1618(3), 1651 (120), 2843 (310, ш), 2881 (300), 2897(340, ш), 2983(250, ш), 2961 (210, ш), 3048(60, ш).

1-*н*-Пропилциклопентен-1. $t_{кип} = 131{,}1°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4448$; $d_4^{20} = 0{,}8004$; найдено $MR_D = 36{,}63$; для C_8H_{14} вычислено $MR_D = 36{,}48$; $t_{замерз} = -99{,}0°$; степень чистоты 98,9%. Литературные данные [11]: $t_{кип} = 131{,}5 - 132{,}5°$; $n_D^{20} = 1{,}4450$; $d_4^{20} = 0{,}8015$, $t_{замерз} = -100{,}3°$.

$\Delta\nu$: 238(1), 261(1), 278(1), 295(3), 319 (5, ф), 329(12), 347(11, ш), 374(5, ш), 397(2, ш), 432 (2, ш), 448(1), 474(6, ш), 487(5, ш), 536(2, ш), 592(3, ш), 637(2), 679(2), 770(1), 815(3), 855(20), 873(5, ф), 893(42), 911(8, ф), 949(14), 981(4), 996(3, ш), 1029(24, ш), 1075(6), 1093(9), 1133(5), 1151(5), 1204(19), 1217 (14), 1254(4), 1296(16, р), 1332(5), 1347(3), 1440(74, ш), 1466(28, ш, ф), 1495(1), 1523(2), 1652(84, р), 2841(200), 2870(190, ф), 2902(270, ш), 2933(220), 2964(170), 3046(50).

1-*н*-Бутилциклопентен-1. $t_{кип} = 157{,}1°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4482$; $d_4^{20} = 0{,}8062$; найдено $MR_D = 41{,}26$; для C_9H_{16} вычислено $MR_D = 41{,}09$; $t_{замерз} = 88{,}35°$ степень чистоты 97,5%. Литературные данные [11]: $t_{кип} = 157{,}5 - 158°$ (760 мм) $n_D^{21{,}3} = 1{,}4488$; $d_4^{17{,}8} = 0{,}8101$; $t_{пл} = -95{,}75°$.

$\Delta\nu$: 227(4), 247(4), 264(2), 285(9), 305(15), 325(10), 341(9), 370(5), 388(3), 420(10, ш), 433(10, ш), 451 (1), 472(3), 494(4), 512(2), 602(2), 641(2), 670(2), 723(2), 776(3), 820(10), 863(12, ш), 878(10, ш), 898(32, ш), 926(4), 951(13), 969(3), 1000(2), 1023(12), 1042(8), 1055(9), 1079(3), 1099(14), 1131(8), 1150(8), 1177(2), 1200(17), 1234(7), 1258(6), 1295(20, ш), 1334(9), 1359(3), 1440(110, ш), 1465(42), 1500(1), 1523(2), 1569(1), 1621(1), 1650(110, р), 2843(210), 2873(220, ф), 2905(290, ш, дв), 2936(190), 2959(160), 3044(80).

Этилиденциклопентан. $t_{кип} = 112{,}4°$ (760 мм) $n_D^{20} = 1{,}4496$; $d_4^{20} = 0{,}8030$; найдено $MR_D = 32{,}15$; для C_7H_{12} вычислено $MR_D = 31{,}85$; $t_{замерз} = -129{,}5°$. Литературные данные [12]: $t_{кип} = 112{,}4°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4490$; $d_4^{20} = 0{,}8030$.

$\Delta\nu$: 214(30, ш), 224(3, ш, ф), 259(5), 278(5), 427(30), 456(46), 495(1); 536(2), 569(7), 593(16), 626(1), 717(1), 732(21), 805(16, ш), 840(22), 856(3), 898(90), 944(5), 970(11), 1025(36, ш), 1067(7), 1102(2), 1125(1), 1153(15, ш), 1172(2), 1212(13), 1227(17), 1244(2), 1270(10), 1285(4), 1298(8), 1305(3), 1344(31), 1377(19), 1432(45), 1450(60), 1469(8), 1520(4), 1682(140), 2836(110), 2863 (200, ш), 2886(210, ш, ф.), 2912 (230, ф), 2938(180, ф), 2957(300, ш), 3031(60), 3059(20).

* Кривые застывания были определены в лаборатории химической термодинамики Московского государственного университета. Пользуемся случаем выразить благодарность А. Г. Аникину и Г. М. Дугачевой за проведенное исследование.

н-Пролилиденциклопентан. $t_{кип}$=135,3° (760 мм); n_D^{20} = 1,4524; d_4^{20} = 0,8050; найдено MR_D =36,96; для C_8H_{14} вычислено MR_D =36,48; $t_{замерз}$ = —116,5°. Углеводород получен впервые.

Δν: 242(5, ш), 249(7, ш), 285(2, ш), 367(15, ш), 432(21), 460(1, ш), 497(1, ш), 520(1), 571(4, ш), 604(5, ш), 670(5), 725(4, ш), 742(3, ш), 799(5), 830(16), 850(22), 898(62, р), 910(10, ф), 949(9), 971(1, ш), 1008(29), 1026(36), 1064(11), 1093(2), 1129(2), 1155(15, р), 1174(2), 1212(7), 1226(15), 1257(5, р), 1272(16, р), 1298(22, р), 1308(15), 1354(12), 1376(8), 1433(39), 1451(48), 1470(15, ш), 1523(8, р), 1574(3), 1650(1), 1679(78, ш), 2837(110), 2869(210), 2890(140, ф), 2908(140, ф), 2933(250), 2962(320), 3042(20).

н-Бутилиденциклопентан. $t_{кип}$ = 159,4° (760 мм); n_D^{20} = 1,4550; d_4^{20} = 0,8105; найдено MR_D = 41,58; для C_9H_{16} вычислено MR_D 41,09; стеклуется. Углеводород получен впервые.

Δν: 223(5, ш), 249(4), 266(5), 312(10, ш, ф), 342(8, ш), 406(8, ш), 435(21), 483(3), 507(6), 570(7), 594(4), 608(5), 662(1), 680(0), 727(6), 752(8), 771(1), 811(5, ш), 840(12), 854(5), 871(20), 894(25), 902(72), 912(15), 948(12), 974(3, ш), 1005(10), 1024(32), 1053(6), 1065(9), 1090(17), 1135(2), 1154(16), 1172(1), 1212(8), 1230(20), 1260(7), 1271(7), 1289(3), 1302(15), 1321(12, р), 1342(12, р), 1357(10, р), 1377(5), 1435(54, ш), 1451(62), 1471(15), 1523(4), 1548(1), 1650(2), 1678(110), 2839(90), 2869(160, дв?), 2889(100, ф), 2905(190), 2935(210), 2962(230), 3043(20).

Спектры углеводородов упомянутого выше первого ряда уже известны в литературе [13, 14]. Существенным дополнением к полученным нами результатам являются спектры циклопентена и 1-метилциклопентена-1 [7, 14] (первый ряд) и метиленциклопентана [14] (второй ряд). Характерные частоты в спектрах каждого ряда приведены в табл. 1 и 2. Некоторые из них рассматриваются ниже.

Таблица 1

Характерные частоты в спектрах циклопентена и его 1-алкилгомологов

[7]	900(140)	1027(15)	1207(18)	1614(150)	3060(270)
—C[7]	880(50)	1028(22)	1207(17)	1659(160)	3044(120)
—C—C	861(27) 886(19) 903(21)	1025(24)	1205(20)	1651(120)	3048(60)
—C—C—C	893(42)	1029(24)	1204(19)	1652(84)	3046(50)
—C—C—C—C	898(32)	1023(12)	1200(17)	1650(110)	3044(80)

Таблица 2

Характерные частоты в спектрах метилен- и алкилиденциклопентанов

=C [14]	417(9)	897(75)	1022(20)	1152(10)	1219(15)	1437(25)	1657(120)	3078(65) 3031(60)
=C—C	427(30)	898(90)	1025(36)	1153(15)	1212(13)	1432(45)	1682(140)	3059(20)
=C—C—C	432(21)	898(62)	1026(36)	1155(15)	1212(7)	1433(39)	1679(78)	3042(20)
=C—C—C—C	435(21)	902(72)	1024(32)	1154(16)	1212(8)	1435(54)	1678(110)	3043(20)

А. Двойная связь в пятичленном кольце (табл. 1)

Линии в интервале 860÷905 $см^{-1}$ представляют пульсационное колебание кольца [7]*. Линии 1614 $см^{-1}$ циклопентена — формального аналога цис-диалкилэтилена — (табл. 3, второй столбец) и 1650—1659 $см^{-1}$ остальных углеводородов — аналогов трехзамещенного этилена — (табл. 3, третий столбец), а также 3044—3060 $см^{-1}$ несомненно характерны для двойной связи **.

Б. Пятичленное кольцо с семициклической двойной связью (табл. 2)

Линии 897—902 $см^{-1}$, по-видимому, также связаны с пульсацией пятичленного кольца. Колебания двойной связи представляют линии 1657 $см^{-1}$ у метиленциклопентана — формального аналога несимметричного двузамещенного этилена (табл.3,первый столбец) и 1678—1682 $см^{-1}$***в спектрах углеводородов — аналогов трехзамещенного этилена (табл. 3, четвертый столбец), а также линии 3031—3078 $см^{-1}$. Не исключено, что линия 1432—1437 $см^{-1}$ тоже обусловлена наличием двойной связи.

Значение $\nu_{C=C}$ и строение циклического непредельного углеводорода

В случае моноалкенов валентные углы C = C—C почти одинаковы при всех типах замещения этилена. В циклических системах, особенно с трех-, четырех- и пятичленными кольцами, эти углы могут сильно меняться. Поэтому целесообразно сравнивать значения $\nu_{C=C}$ у циклических непредельных и алифатических моноолефинов одного и того же типа замещения двойной связи. Имеющийся материал расположен соответствующим образом в табл. 3. Поскольку табличные данные взяты из различных литературных источников, не исключены и расхождения, едва ли, однако, превышающие 10 $см^{-1}$.

Таблица прежде всего показывает, что в каждом из горизонтальных рядов шести-, пяти- и четырехчленных колец частоты повышаются с увеличением степени замещения, т. е. циклические непредельные ведут себя так же, как и алифатические моноолефины (первый ряд).

Кольрауш [15], рассматривая формальные аналоги цис-замещенных этилена: цис-пентен-2, циклопентен, циклопентадиен, фуран, пиррол связал понижение $\nu_{C=C}$ в этом ряду с уменьшением угла C = C—C. Представляется, однако, более целесообразным рассматривать только углеводороды, притом с одной двойной связью. Действительно, в случае двух сопряженных двойных связей (циклогексадиен-1,3, циклопентадиен, инден) частота резко понижается, чего нет при отсутствии сопряжения. Из табл. 3 видно, что частота двойной связи такая же, как у моноалкенов, пока кольцо ненапряженное (циклооктен, циклогептен, циклогексен и их гомологи). Понижение частоты двойной связи наблюдается в тех случаях, когда циклическая система напряжена (циклобутен, бициклогептен, 1-алкилциклопентены). Можно думать, что понижение частоты двойной связи в бициклооктене также обусловлено напряжением. Дальнейшего понижения частоты можно ожидать в спектрах циклопропена и его гомологов

---

* У 1-этилциклопентена-1 в этом интервале имеются три яркие линии: 861 (27), 886(19) и 903(21). Отнесение той или другой из них к пульсации кольца может быть сделано на основании поляризационных измерений.

** Слабые линии 1680 $см^{-1}$ в [13], интерпретируемые как результат расщепления $\nu_{C=C}$ [5], судя по методу синтеза и результатам настоящей работы, принадлежат соответствующим изомерам из второго ряда.

*** Слабые линии 1650 $см^{-1}$ в спектрах пропилиден- и бутилиденциклопентана принадлежит примесям (1—2%) соответствующих изомеров из первого ряда.

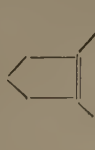
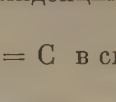
типа Следует отметить, однако, что $\nu_{C=C}$ в спектрах циклопентенонов типа  (1673—1693 $см^{-1}$) выпадают из предполагаемой зависимости.

Таблица 3

Значение частоты C = C в спектрах различных углеводородов (R — радикал, не содержащий двойных связей, сопряженных с рассматриваемой)

1653	1656	1670–1680	1670–1680
Алифатические моноолефины [1]			
	Одна двойная связь	Две двойные связи	
	[17] 1648–1650 Циклооктен		
	[17] 1652 Циклогептен		[17] 1673 1-Метилциклогептен-1
[13] 1651 Метиленциклогексан	[7] 1654 Циклогексен	[15] 1676 Циклогексадиен-1,4	[7,17,21] 1669–1680 1-Алкилциклогексены
		[7] 1578 Циклогексадиен-1,3	[17] 1674–1677
[13] 1653 Метиленциклопентан	[7] 1614 Циклопентен	[15] 1496 Циклопентадиен	1650–1660 1-Алкилциклопентены
			[17,22] 1673–1693
			1678–1682 Алкилиденциклопентаны
[24] 1679 Метиленциклобутан	[23] 1566 Циклобутен		[19] 1718 Изопропилиденциклобутан
		[20] 1550 Инден	
	[18] 1568 Бицикло-(2,2,1)-гептен-2	[18] 1575 Бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5	
	[17] 1614 Бицикло-(2,2,2)-октен-2		

Если $\nu_{C=C}$ падает с уменьшением угла C = C — C, как это видно на ряде примеров, то естественно предположить, что с увеличением этого угла частота будет расти. В пользу этого соображения свидетельствуют метилен- и изопропилиденциклобутаны. Дальнейшим подтверждением служили бы частоты C = C в спектрах углеводородов типа.  . Поскольку частоты метиленциклопентана и алкилиденциклопентанов не ниже, чем у соответствующих моноалкенов, можно думать, что угол C = C — C близок к нормальному значению. Это тем более правдоподобно, что пятичленное кольцо не является плоским [16].

Все эти качественные соображения несомненно имеют предварительный характер и нуждаются в сравнении с дальнейшими результатами эксперимента и расчетов.

Лаборатория Комиссии по спектроскопии
Академии наук СССР
Кафедра химии нефти Московского
гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Goubeau J., Die Ramanspektren von Olefinen. Приложение к Zs. Angew. Chemie, № 156 (1948).
2. Свердлов Л. М., Физич. сб. Львовского гос. ун-та, *3(8)*, 1, 278 (1957).
3. Бажулин П. А., Стерин Х. Е., Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, 456 (1947).
4. Трещова Е. Г., Акишин П. А., Татевский В. М., Ж. аналит. химии, 3, 75 (1948).
5. Акишин П. А., Татевский В. М., Докл. АН СССР, 76, 527 (1951); Вестн. МГУ, *2*, 103 (1951).
6. Татевский В. М., Трещова Е. Г., Скварченко В. Р., Левина Р. Я., Ж. физ. химии, 23, 657 (1949).
7. Маркова С. В., Бажулин П. А., Сущинский М. М., Оптика и спектроскопия, 1, 41 (1956).
8. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Прянишникова М. А., Казанский Б. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 19, 225 (1955).
9. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Оптика и спектроскопия, 2, 562 (1957).
10. Rossini F. D. a. oth, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 64.— Pittsburgh, 1953.
11. Chavanne G., Becker P., Bull. Soc. chim. Belg., 36, 591 (1927).
12. Van der Bij J. R., Kosyman E. C., Recueil trav. chim., 71, 837 (1952).
13. Левина Р. Я., Мезенцова Н. Н., Акишин П. А. Вестн. МГУ. Сер. физ.-матем. и естеств. наук, 10, 109 (1949).
14. Акишин П. А., Татевский В. М., Рамбиди Н. Г., Мезенцова Н. Н., Левина Р. Я., Ж. физ. химии. 30, 660 (1956).
15. Кольрауш К., Спектры комбинационного рассеяния.— И.—Л., 1952.
16. Kilpatrick J. E., Pitzer K. S., Spitzer R., J. Amer. Chem. Soc., 69, 2483 (1947).
17. Landolt—Börnstein, Tabellen, B 1, T. 2, s. 479.— Springer, 1951.
18. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Физич. сб. Львовского гос. ун-та, *3(8)*, 1, 59 (1957).
19. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Лукина М. Ю., Нахапетян Л. А., Физич. сб. Львовского гос. ун-та, *3(8)*, 1, 68 (1957).
20. Matsuno K., Han K., Bull. Chem. Soc. Japan., 11, 321 (1936).
21. Левина Р. Я., Мезенцова Н. Н., Акишин П. А., Вестн. МГУ, *2*, 77 (1951).
22. Fenske M. R. a. oth., Anal. Chem., 19, 700 (1947).
23. Lord R. C., Rea D. G., J. Amer. Chem. Soc., 79, 2401 (1957).
24. Catalog of Selected Raman Spectral Data. Amer. Petrol. Inst. Research. Project 44 — Nat. Bur. of Stand., Washington D. C., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Р. Р. ШАГИДУЛЛИН

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение колебательных спектров фосфорорганических соединений, интерес к которым в последнее время все возрастает, показало, что наличие в молекулах ряда атомных группировок сопровождается появлением в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии характерных частот [1—5].

Настоящее исследование предпринято с целью выяснить, нельзя ли на основании спектральных данных охарактеризовать определенные атомные группировки, а также судить о структуре некоторых новых фосфорорганических соединений, обширные работы по синтезу и исследованию которых ведутся в Казани под руководством академиков А. Е. и Б. А. Арбузовых. Были изучены спектры комбинационного рассеяния (к.р.) и инфракрасного поглощения (и. к.) одиннадцати веществ*, представляющих собой жидкости, которые по способу получения и строению можно отнести к двум рядам (рисунок, *а*—*к*)**. Аппаратура и методика исследования описаны в [6 и 7]. Здесь мы приводим лишь инфракрасные спектрограммы (рисунок) и найденные нами характерные частоты (таблица).

Обсуждение результатов

Ряд А

Химические данные не позволяют однозначно приписать соединениям этого ряда одну из двух структур:

I $(RO)_2P(O)-N(C_2H_5)-P(O)(OR)_2$; II $(RO)_2P(O)-O-P(O)(OR)_2$.
NC_2H_5

Поскольку характеристичность частоты колебаний P=O связи в интервале 1200÷1300 $см^{-1}$ [1] установлена надежно, целесообразно начать рассмотрение с этой области спектра. В инфракрасном спектре соединения *а* (рисунок, *а*) полоса 1305 $см^{-1}$, согласно [2], относится к $PNMe_2$ группировке***, а 1232 $см^{-1}$—к P=O связи, где две валентности фосфора замещены

---

* Вещества синтезированы научными сотрудниками Казанского филиала АН СССР П. И. Алимовым, Н. П. Гречкиным и О. Н. Федоровой. За предоставление веществ автор выражает им свою глубокую благодарность.

** Вещество *л* — C_2H_5OP(N(CH₂)₂)₂.

Было обнаружено, что инфракрасный спектр этого соединения изменяется со временем.

*** Me — метильная группа CH_3.

Ряд А

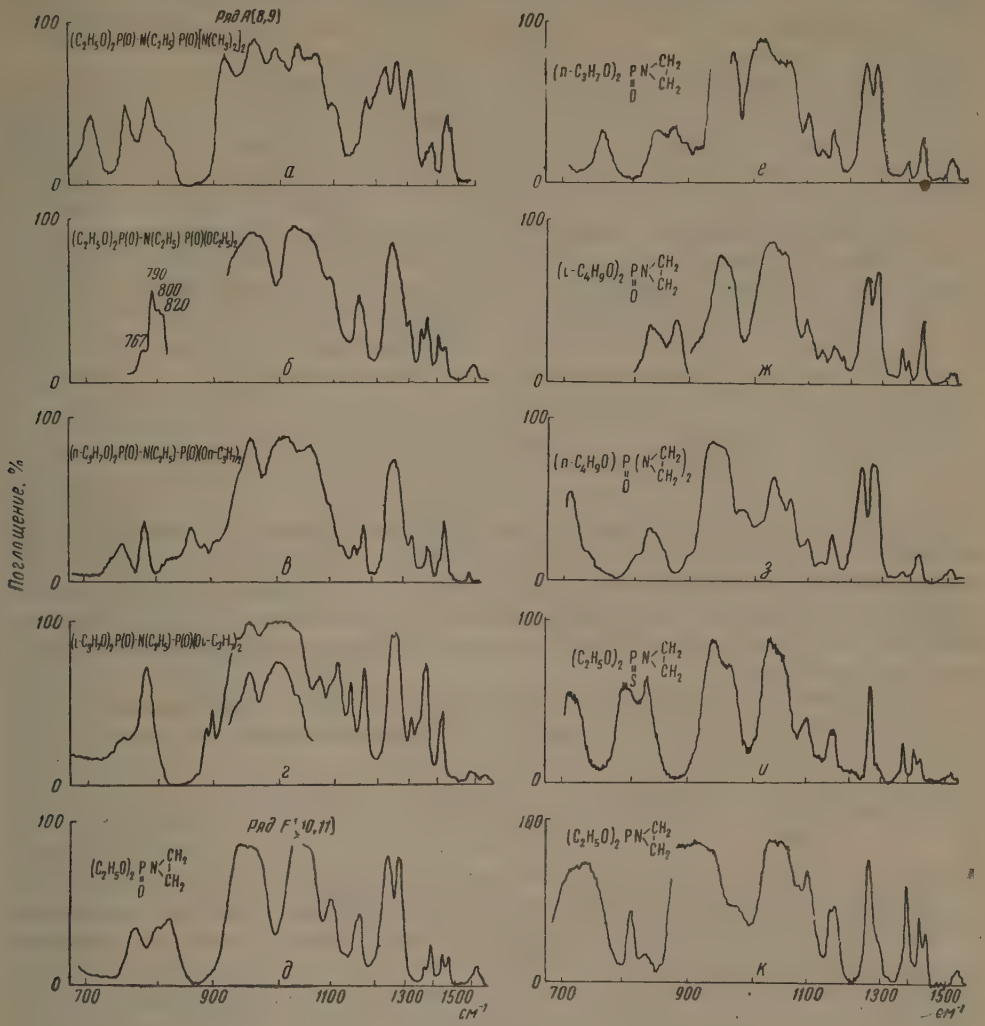
а	623(60)	1222(14) 1232 с	1257(8) 1265 с	1285(8)	1304(7) 1305 с
б	657ш(26)		1261(21) 1270 с	1286(23)	
в	663ш(26)		1259(24) 1270 с	1280(24)	
г	665ш(21)		1259(14) 1265 с	1279(1) 1280 с	

Ряд Б

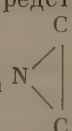
д		1248(12) 1250 с	1280(42) 1280 с	3005(78)	3076 (38 дв)
е		1251(14) 1256 с	1280(46) 1280 с	3002(70)	3071 (30 дв)
ж		1249(6) 1257 с	1280(29) 1290 с	3003(68)	3075 (30 дв)
з	1231(14) 1232 с	1264(11)	1280(74) 1272 с дв	3001(150)	3075 (68 дв)
и		1265(46) 1272 с		2989ш(130)	3069 (50 дв)
к		1255(30) 1264 с		2983ш(120)	3060 (36 дв)
л		1257(110 1271 с		2985ш(170)	3061 (88 дв)

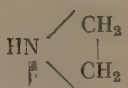
Примечание. Частоты линий к. р. приведены с указанием в скобках их интенсивности в шкале, где интенсивность линии циклогексана $\Delta\nu = 802$ см$^{-1}$ принята за 250. Частоты максимумов инфракрасного поглощения приведены под частотами к. р. Обозначения: с — сильная, дв — двойная, ш — широкая.

диметиламиногруппами. Полоса 1265 см$^{-1}$ будет принадлежать P=O для структуры I и P = N для структуры II. Соответствующие полосы в и. к. спектрах *б* (1270 см$^{-1}$), *в* (1270 см$^{-1}$), *г* (1265/1280 см$^{-1}$) необходимо рассматривать как результат наложения полос двух P=O связей для I и P=O и P=N для II. Однако, если такое рассмотрение для структуры I хорошо согласуется с литературными данными, то для структуры II оно кажется маловероятным, поскольку веса и электроотрицательности атома O и группы NC_2H_5 различны и структура II несимметрична. К сожалению, получение дополнительных доводов в пользу I или II в области 1200÷1300 см$^{-1}$ из спектров к. р. не удается. В то же время в области 600÷670 см$^{-1}$ каждое из соединений ряда «А» имеет по одной интенсивной линии к. р. (таблица). Согласно [1], в области ~700 см$^{-1}$ предположительно проявляются частоты P — N связи. Можно допустить, что линия 600—670 см$^{-1}$ в спектрах к. р. связана с симметричными колебаниями P — N — P группы. Смещение в сторону меньших частот и рост интенсивности этой линии в спектре *а* естественно связать с удлинением цепочки и увеличением числа P — N связей $\left(P-N-P\begin{smallmatrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{smallmatrix}\right)$. Это обстоятельство, следовательно, также свидетельствует в пользу структуры I. Необходимо отметить, что интенсивные полосы поглощения в области 920÷975 см$^{-1}$ (рисунок), имеющиеся у всех четырех соединений ряда «А», могут принадлежать как P — N — P (структура I, антисимметричные колебания), так и P — O — P (структура II, [3]). Это обстоятельство не позволяет с полной уверенностью утверждать имидное строение соединений ряда «А». Исследования в этом направлении будут продолжены.



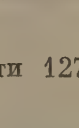
Ряд Б

В спектрах соединений этого ряда представляло интерес отыскать характеристики этилениминового кольца  и двойной связи P = O.

Согласно [12], частота пульсационного колебания этиленимина  равна 1215 см$^{-1}$, т. е. примыкает к упомянутой выше области проявления P = O связи. Как видно из спектрограммы (рисунок, *д*—*к* и таблица), все соединения ряда «Б» имеют интенсивные полосы и. к. поглощения в области 1230—1290 см$^{-1}$. Но в спектрах соединений *д*, *е*, *ж*, *з*, где наряду с кольцом имеется и P = O связь, наблюдается по две полосы: ~1260 см$^{-1}$ и 1280 см$^{-1}$. В то же время в спектрах соединений *и*, *к*, *л*, молекулы которых содержат только этиленимиповое кольцо, наблюдается по одной полосе (1264—1272 см$^{-1}$). Так как, согласно литературным данным, ни одна другая атомная группировка в *и*, *к*, *л* не поглощает в этой области, указанную полосу следует отнести к пульсационным колебаниям кольца .

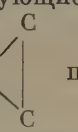
Представляется также возможность интерпретировать линии комбинационного рассеяния в интервале 1230÷1280 $см^{-1}$.

Из таблицы видно, что эти линии легко разбиваются на три группы соответственно их интенсивностям: сравнительно слабые (до 14), средние (29—46) и сильные (74—110). С другой стороны, формулы ряда «Б» показывают, что сильные линии принадлежат спектрам соединений, имеющих по два этилениминовых кольца. Нетрудно также заметить, что интенсивность сильных линий примерно вдвое больше интенсивности средних. Отсюда естественно заключить, что средние и сильные линии относятся к колебаниям этилениминового кольца. Сравнительно слабые линии можно отнести к двойным связям P = O.

Из сравнения спектров к. р. и и. к. поглощения вытекает, что и. к. полосы в спектрах соединений *д*, *е*, *ж*, *з* в интервале 1232÷1257 $см^{-1}$ относятся к P = O связи, а в области 1272—1290 $см^{-1}$ — к  .

В спектрах всех соединений ряда «Б» наблюдаются частоты около 3000 $см^{-1}$ и 3070 $см^{-1}$. Из сопоставления со спектром этиленимина [12] можно уверенно отнести частоту ~ 3070 $см^{-1}$ к антисимметричным, а ~3000 $см^{-1}$ к симметричным колебаниям C—H связей кольца. Интенсивности этих линий также пропорциональны числу этилениминовых колец в молекулах (таблица).

Необходимо отметить, что P = O связи и в меньшей мере P = S, повышают частоты, характеризующие этиленимиповое кольцо.

С другой стороны, кольцо  при P = O понижает частоту колебания этой связи подобно неэлектроотрицательному заместителю [4].

Как видно из предыдущего, частота полносимметричного колебания этилениминового кольца в исследованных соединениях значительно выше, чем у этиленимина. Интересно заметить, что согласно химическим данным, реакционная способность кольца в этих же соединениях значительно понижена [10]. Не исключено, что оба факта связаны между собой.

Казанский филиал Академии наук СССР
Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул.— ИЛ, 1957.
2. Harvey R. B., Mayhood J. E., Canad. J. Chem., **33**, 1552 (1955).
3. McIvor R. A., Grant G. A., Hubbley C. E., Canad. J. Chem., **34**, 1611 (1956).
4. Daasch L. W., Smith D. C., Anal. Chem., **23**, 853 (1951).
5. Baudler M., Naturwissenschaften, **6**, 124 (1956).
6. Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Пряшникова М. А., Казанский Б. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **19**, 225 (1955); Алексанян В. Т., Стерин Х. Е., Оптика и спектроскопия, **2**, 56 (1957).
7. Малышев В. И., Марков М. Н., Шубин А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **17**, 654 (1953).
8. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Федорова О. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., *8*, 932 (1956).
9. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Зверева М. А., Неклесова И. Д., Кудрина М. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., *6*, 1047 (1954).
10. Гречкин Н. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., *5*, 538 (1956).
11. Гречкин Н. П., Изв. АН СССР. Отд. хим., н., *9*, 1053 (1957).
12. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, B I, T. 2, S. 286.— Springer, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. В. ОБУХОВ-ДЕНИСОВ, Н. Н. СОБОЛЕВ и В. П. ЧЕРЕМИСИНОВ

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СТЕКЛООБРАЗНОЙ ДВУОКИСИ ГЕРМАНИЯ

Колебательный спектр как кристаллической, так и стеклообразной двуокиси кремния был предметом многочисленных исследований. В результате этих исследований было установлено, что спектры стеклообразной и кристаллической модификации двуокиси кремния весьма схожи.

Ближайшим химическим аналогом кремния является германий, двуокись которого может существовать не только в кристаллическом состоянии, но и в стеклообразном; причем одна из модификаций кристаллической двуокиси германия (растворимая) имеет такую же кристаллическую решетку, гексагональную, как α-кварц, основным структурным элементом которого являются тетраэдры SiO_4.

По нашему мнению, экспериментальные данные о колебательном спектре двуокиси германия, помимо того, что они представляют самостоятельный интерес, могут оказаться ценными для теории стеклообразного состояния, если учесть указанную выше аналогию кремния и германия. Однако колебательный спектр двуокиси германия изучен очень слабо. Поэтому мы и предприняли эту работу, решив исследовать спектр комбинационного рассеяния двуокиси германия. К сожалению, мы не смогли к настоящему времени исследовать комбинационный спектр кристаллической двуокиси германия, так как монокристалла GeO_2 в природе не существует, а исследование поликристаллов очень трудоемко.

Настоящая работа содержит изложение результатов исследования спектра комбинационного рассеяния стеклообразной двуокиси германия, здесь дано сопоставление этого спектра со спектром стеклообразной двуокиси кремния [1].

При сопоставлении этих двух спектров принята гипотеза, что стеклообразная двуокись германия имеет структуру, аналогичную структуре стеклообразного кремния. Если принять эту гипотезу, то вполне естественным оказывается при сравнении колебательных спектров стеклообразных двуокисей германия и кремния рассматривать их как колебательные спектры двуокиси одного и того же элемента, но с различными атомными весами. Такого рода предложение, конечно, очень грубое, так как кремний и германий — различные элементы; однако оно может помочь при интерпретации колебательных спектров как двуокиси германия, так и двуокиси кремния.

В спектре комбинационного рассеяния приготовленного нами образца стеклообразной двуокиси германия обнаружено семь полос различной ширины и интенсивности. Репродукция спектра комбинационного рассеяния от возбуждающей линии $\lambda = 4358$ Å приведена на рис. 1. На этом же рисунке представлена микрофотограмма спектра. Значения частот и характеристика полос приводятся в табл. 1. Здесь же приводятся положения максимумов инфракрасных полос поглощения стеклообразной и поликристаллической двуокиси германия по данным Сидорова [2]. Следует отметить совпадение инфракрасных спектров поглощения стеклообразной и поликристаллической модификаций, а также

присутствие всех инфракрасных полос поглощения стеклообразной GeO_2 в спектре комбинационного рассеяния.

Совместно с Я. С. Бобовичем нами были проведены опыты по исследованию поляризации спектра комбинационного рассеяния стеклообразной двуокиси германия при помощи дифракционного спектрометра с двойной монохроматизацией света, разработанного Киселевым [3]. Поляризационный спектр комбинационного рассеяния приведен на рис. 2. Как видно,

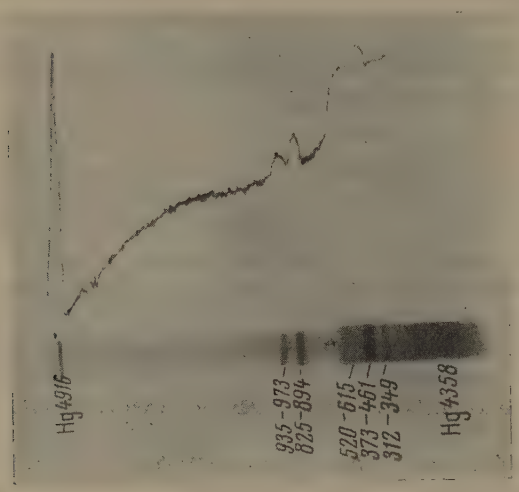


Рис. 1

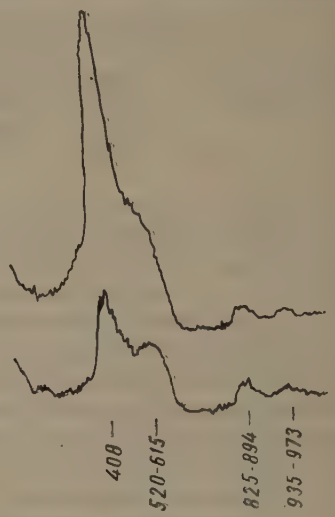


Рис. 2

Рис. 1. Фотография и микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния стеклообразной двуокиси германия

Рис. 2. Поляризационный спектр комбинационного рассеяния стеклообразной двуокиси германия. Верхняя кривая — сильный компонент, нижняя — слабый компонент

самая интенсивная полоса с максимумом 408 $см^{-1}$ сильно поляризована, остальные полосы 520—615 $см^{-1}$, 825—894 $см^{-1}$ и 935—973 $см^{-1}$ деполяризованы.

При сравнении спектров GeO_2 и SiO_2 необходимо учитывать, что соответствующие полосы в колебательном спектре GeO_2 должны иметь более низкие частоты по сравнению с частотами полос SiO_2 вследствие боль-

Таблица 1

Спектр комбинационного рассеяния света и инфракрасный спектр поглощения двуокиси германия (ν,$см^{-1}$)

Спектр комбинационного рассеяния света (стекло)	Инфракрасный спектр поглощения	
	стекло	поликристалл
193 (оч сл)		
250 (оч сл)		
312—349 с макс 331 (ср)		
373—461 с макс 408 (оч с)		
520—615 1 макс — 540 (ср)	564 (с)	517 (ср)
2 макс — 600 (ср)		551 (ср)
		587 (ср)
825—894 с макс 866 (сл)	888 (оч с)	872 (оч с)
935 973 с макс 977 (сл)	966 (с)	955 (с)

Примечание: оч сл — очень слабая, сл — слабая, ср — средняя, с — сильная, оч с — очень сильная

шего атомного веса Ge. При сравнении также учитывалась степень деполяризации линий комбинационного рассеяния и их интенсивность. Сопоставление вышеуказанных спектров приведено в табл. 2.

Деполяризованные полосы стеклообразной двуокиси германия 825—894 $см^{-1}$, 935—973 $см^{-1}$ и 520—615 $см^{-1}$ соответствуют деполяризованным полосам стеклообразной двуокиси кремния 1023—1098 $см^{-1}$, 1140—1246 $см^{-1}$ и 775—846 $см^{-1}$. Все эти полосы обоих веществ присутствуют и в инфракрасном спектре поглощения. Наиболее интенсивная и сильно поляризованная полоса 373—461 $см^{-1}$ GeO_2 соответствует наиболее интенсивной и сильно поляризованной полосе 430—495 $см^{-1}$ SiO_2. Эта полоса SiO_2 присутствует и в инфракрасном спектре, в то время как соответствующая ей полоса GeO_2 в инфракрасных спектрах не была обнаружена (исследование производилось только до 22 μ).

Таблица 2

Сравнение спектров комбинационного рассеяния стеклообразных двуокисей германия и кремния (ν, $см^{-1}$)

GeO_2 (стекло)	SiO_2 (стекло) [1]
193 (оч сл)	30—120 (оч с)
250 (оч сл)	285 (с)
312—349 (ср)	370 (с)
373—461 (оч с)	430 (оч с)
	495 (с)
520—615	
1 макс — 540 $см^{-1}$ (ср)	635 (сл)
2 макс — 600 $см^{-1}$	775—846 (ср)
825—894 (сл)	1022—1098 (сл)
935—973 (сл)	1140—1246 (сл)

Характерной особенностью спектра комбинационного рассеяния света двуокиси германия, так же как и двуокиси кремния является наличие сплошного спектра, примыкающего к возбуждающей линии $\lambda = 4358$ Å, однако его интенсивность в спектре GeO_2 меньше, чем в спектре SiO_2.

Проведенное сопоставление спектров комбинационного рассеяния стеклообразных GeO_2 и SiO_2 может оказаться в дальнейшем полезным при проведении интерпретации их колебательных спектров.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Krishnan R. S., Proc. Ind. Acad. Sci., **37**, *1*, 377 (1953).
2. Сидоров Т. А., Диссертация.— ФИАН, 1957.
3. Киселев Б. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 597 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Я. С. БОБОВИЧ и Т. П. ТУЛУБ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

1. Выяснение влияния химических элементов на строение стекла является чрезвычайно важной в теоретическом и практическом отношениях задачей. Ее решение в конечном итоге сводится к установлению атомно-молекулярной архитектуры стекла, поэтому для этой цели разумно применять прямые методы исследования. Между тем, все, что сделано и описано в литературе в данном направлении, основано главным образом на косвенных методах исследования либо на чисто умозрительных соображениях о возможном влиянии на процесс стеклования различных свойств составных частей системы.

Вряд ли какой-либо другой физический метод может оказаться целесообразнее метода колебательных спектров применительно к решению поставленной задачи. Мы исследовали вопрос о влиянии различных элементов на строение стекла при помощи комбинационного рассеяния света.

2. В качестве объектов исследования были выбраны смешанные метасиликаты типа $Na_2O \cdot MeO \cdot SiO_2$ и ортосиликаты типа $Na_2O \cdot Me_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $2Na_2O \cdot MeO_2 \cdot 2SiO_2$ для случаев двух-, трех и четырехвалентных элементов Me соответственно. Все они, как видно, содержат окись натрия и окислы различных других элементов в таком суммарном молекулярном количестве, при котором ни один из тетраэдров SiO_4 не связан с другим общим атомом кислорода.

Выбор такого состава стекол не случаен. Нетрудно показать, что при этом любой мыслимой структуре стекла можно поставить в соответствие определенные спектральные отличительные признаки.

Действительно, если элемент Me присутствует в ортосиликатном стекле в виде катионов, то в спектре обязательно должны обнаруживаться частоты колебаний тетраэдров SiO_4, чему соответствует только одна поляризованная полоса. Если тетраэдры сильно деформированы, настолько сильно, что они утратили все свои элементы симметрии, то это выразится в полном отсутствии поляризованных полос. В случае, когда связь Me—O очень ковалентна, окисел MeO (Me_2O_3, MeO_2) может входить в общую сетку с Na_2O и SiO_2. Тогда, вероятно, должно обнаружиться так называемое сплошное поляризованное комбинационное рассеяние и широкие полосы подобно тому, как это имеет место в натриевосиликатных стеклах с сильно развитым пространственным сочленением тетраэдров SiO_4. Этот факт нами установлен ранее [1—3]. Не исключено, например, что окислы MeO (Me_2O_3, MeO_2), особенно если они являются сами по себе стеклообразующими, не будут вовсе входить в общую сетку. Тогда должна обнаружиться суперпозиция спектров стеклообразующего окисла и метасиликата $Na_2O \cdot SiO_2$. Последний хорошо нами изучен экспериментально [2, 3], а в работах [4—6] — теоретически и имеет очень характерный вид. Разумеется, мыслимы и промежуточные варианты структур.

Нами проведено исследование влияния всех наиболее важных и практически доступных элементов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Al, Bi, B,

Ti, Zr). Три из них (Be, Al и Zr) исследовались в стеклах несколько иного состава, чем написанные выше. Свинцовое стекло удалось получить также в виде простого ортосиликата $2PbO \cdot SiO_2$. Спектры исследовались при помощи двойного монохроматора, разработанного в нашей лаборатории [7]. Отметим, что большинство стекол отличались неизбежными крупными

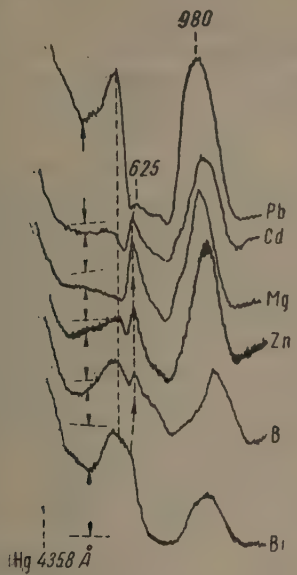


Рис. 1

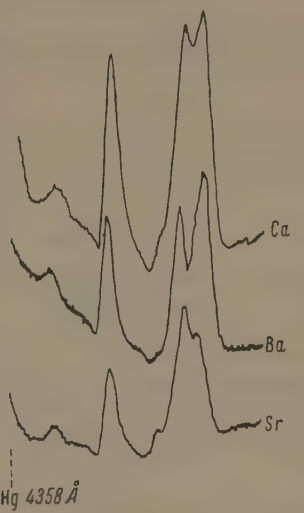


Рис. 2

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния некоторых стекол состава $Na_2O \cdot MeO \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot Me_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Пунктиром показан уровень фона вблизи возбуждающей линии, а стрелками — сплошное рассеяние

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния трех смешанных метасиликатов состава $Na_2O \cdot MeO \cdot 2SiO_2$, где Me есть Ca, Ba, Sr

дефектами и безусловно были недоступны исследованию обычными экспериментальными средствами.

3. В результате проведенной работы установлено, что по влиянию на характер спектров элементы можно разделить на три группы.

Спектры некоторых представителей первой, наиболее обширной, группы показаны на рис. 1. Для них характерно более или менее интенсивное, сплошное поляризованное рассеяние, вблизи границы которого имеется небольшой пик, приблизительно сохраняющий свое положение ($\sim$625 см$^{-1}$) во всех стеклах, а также весьма широкие высокочастотные полосы с максимумом около 980 см$^{-1}$. Ширина полос и особенно наличие сплошного рассеяния, как нам кажется, с несомненностью доказывает частичное пространственное сочленение тетраэдров SiO_4, осуществляемое посредством атомов Me. Это соображение также подтверждается видом спектра чистого ортосиликата свинца, который мы здесь не приводим. Особенно сильной тенденцией встраиваться в сетку стекла, по-видимому, отличаются Al, Bi, Pb и B. Вероятно, лишь небольшая доля молекул Na_2O и SiO_2, различная для разных стекол, образует структуры, близкие к метасиликатным цепочкам. Об этом свидетельствуют наличие полосы с частотой $\sim$625 см$^{-1}$, а также результаты наших опытов с варьированием содержания окисла MeO, которые будут изложены в другой работе.

Ко второй группе относятся три стекла, содержащие окислы CaO, BaO и SrO. Их спектры показаны на рис. 2. Они характеризуются несколько менее широкими полосами, отсутствием поляризованного сплошного рассеяния, вместо которого наблюдается два деполяризованных мак-

симума, хорошим разрешением структуры высокочастотной полосы и несколько иным распределением интенсивностей. По своему виду полученные спектры почти во всех деталях напоминают спектры натриевосиликатных стекол, близких по составу к метасиликату. Это особенно разительно в случае стекла, содержащего SrO. Все перечисленные факты дают нам основание допустить, что рассматриваемые три стекла в структурном отношении представляют собой метасиликатные цепочки, состоящие из молекул Na_2O и SiO_2.

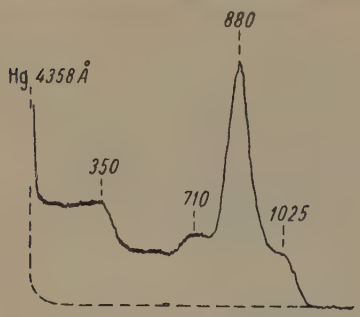


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния стекла состава $2Na_2O \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$. Пунктиром показан уровень фона

К третьей группе относится стекло $2Na_2O \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$. Спектр этого стекла, показанный на рис. 3, в высшей степени своеобразен. Как видно из рисунка, в отличие от прежних стекол в данном спектре отсутствуют полосы с частотами около 625 и 980 $см^{-1}$. Вместо них наблюдается весьма интенсивная и поляризованная полоса $\sim$880 $см^{-1}$. Далее, в спектре обнаруживается сплошное, также поляризованное, рассеяние с сильно смещенной границей (примерно до 800 $см^{-1}$). На фоне этого рассеяния выделяются широкие деполяризованная и поляризованная полосы. Со стороны больших колебательных частот к полосе $\sim$880 $см^{-1}$ примыкает слабый деполяризованный спутник.

Создается впечатление, что в данном случае в спектре проявляются колебания свободных тетраэдров SiO_4 и комплексной сетки $TiO_2 \cdot SiO_2$. При этом полоса $\sim$800 $см^{-1}$ нами интерпретируется как принадлежащая полносимметричному колебанию тетраэдров. Это хорошо согласуется с теоретическими данными работ [4—6]. Сплошное рассеяние относится нами к колебаниям сетки $TiO_2 \cdot SiO_2$. Смещение его границы, вероятно, объясняется значительно большей жесткостью связи Ti — O по сравнению с Si — O. Это, по-видимому, вызвано тем, что в атоме Ti внешними являются $3d$-электроны, участвующие в образовании связи.

Цитированная литература

1. Бобович Я. С., Гирин О. П., Тулуб Т. П., Докл. АН СССР, **105**, 61 (1955).
2. Бобович Я. С., Тулуб Т. П., Ж. физ. химии, **30**, 1679 (1956).
3. Бобович Я. С., Тулуб Т. П., Оптика и спектроскопия, **2**, 174 (1957).
4. Степанов Б. И., Прима А. М., Оптика и спектроскопия **4**, 734 (1958).
5. Степанов Б. И., Прима А. М., Оптика и спектроскопия **5**, 15 (1958).
6. Прима А. М., Доклад на XI Совещании по спектроскопии, Изв. АН СССР (в печати).
7. Киселев Б. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 597 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. И. СТЕПАНОВ и Я. С. ХВАЩЕВСКАЯ

СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПОТОКОВ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ

В большинстве типичных задач спектроскопии мы рассматриваем неравновесные процессы, происходящие при взаимодействии света и вещества. Однако для правильной интерпретации экспериментальных фактов, особенно в инфракрасной спектроскопии или спектроскопии высоких температур, совершенно необходимо учитывать фон теплового излучения и, прежде всего, тепловое испускание исследуемого вещества, приемника радиации и даже материала окошек кюветы.

Рассмотрим вещество, находящееся в кювете. Допустим, что имеется термодинамическое равновесие со средой. Распределение частиц по уровням подчиняется соотношению Больцмана. Оно поддерживается тепловым и лучистым обменом со средой. Потоки радиации в любой точке внутри кюветы определяются формулой Планка. Допустим, что мы изменяем характер падающей радиации. В результате нарушается равновесие и одновременно возникают процессы, стремящиеся восстановить его. При отклонении распределения частиц от равновесного может происходить как увеличение средней энергии системы частиц, так и ее уменьшение. Первый тип нарушения равновесия хорошо изучен. Второй тип обычно не рассматривался, хотя встречается достаточно часто и может быть обнаружен экспериментально.

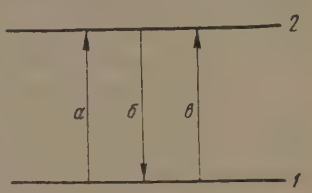


Рис. 1

Рассмотрим частицы с двумя уровнями энергии. В положении равновесия $n_2^{\text{равн}} = n_1^{\text{равн}} \times e^{-(E-E_1)/kT}$. Обычное нарушение равновесия возникает, если около кюветы поместить источник света, например тело более высокой температуры. В этом случае поток радиации от источника света к кювете превысит поток радиации обратного направления. В результате воздействия избыточного потока произойдет возбуждение системы: часть квантов поглотится, часть частиц с первого уровня перейдет на второй уровень. Этот процесс перехода между уровнями *1* и *2* изображен на рис. 1 стрелкой *а*.

Значения n_2 и n_1 определяются по формулам работ [1].

Противоположное нарушение термодинамического равновесия возникает, если около кюветы поместить охлажденное тело. При этом поток радиации данного холодного источника света в направлении кюветы станет меньше противоположного потока. В результате внешнего воздействия часть частиц перейдет с уровня *2* на уровень *1*. Система снова попадает в возбужденное состояние, однако обратного знака ($n_2 < n_2^{\text{равн}}$, $n_1 > n_1^{\text{равн}}$). Процесс такого отрицательного возбуждения изображен на рис. 1 стрелкой *б*.

Из приведенных соображений следует, что возбуждение системы возникает под действием потока:

$$I_{\text{пст}} - I_{\text{кюв}} = \Delta I.$$

Если $\Delta I = 0$, то возбуждение (нарушение равновесия) отсутствует. Если $\Delta I > 0$, то возбуждение обычное. Если падающий поток отрицателен,

то наблюдается своеобразное отрицательное возбуждение, сопровождающееся уменьшением средней энергии системы. Числа частиц n_2 и n_1 определяются теми же формулами, но при отрицательных значениях ΔI. В отличие от положительных потоков максимальное значение отрицательных потоков ограничено и поэтому воздействие отрицательных потоков относительно невелико и часто остается незамеченным.

Под влиянием отрицательных потоков в системе частиц возникают разнообразные оптические явления, эквивалентные всем обычным явлениям. Отрицательный поток поглощается и рассеивается или отражается. Под влиянием отрицательного потока возникают отрицательная люминесценция и отрицательный фотоэффект [2,3]. Если квантовый выход отрицательной люминесценции равен единице, то поглощаемый отрицательный поток полностью компенсируется отрицательной люминесценцией. Отрицательная люминесценция изображена на рис. 1 стрелкой *в*.

Приведенные здесь чисто теоретические соображения [3] побудили начать экспериментальные исследования. Первые же попытки показали, что отрицательные потоки легко обнаружимы и обладают обычными свойствами положительных потоков. Их можно использовать для определения расположения уровней, коэффициентов поглощения, показателей преломления, длительности возбужденного состояния, выходов, индикатрис рассеяния и т. д. Заметные отрицательные потоки получаются в инфракрасной области. При высоких температурах кюветы с веществом они легко регистрируются и в видимой области.

При изучении свойств отрицательных потоков, распространяющихся от холодных источников света к кювете, необходимо учитывать тепловое испускание приемников радиации. Оно также велико и остается незамеченным только потому, что компенсируется встречными потоками, возникающими вследствие теплового испускания кюветы с исследуемым веществом и других внешних объектов.

Если источник света тепловой, исследуемое вещество и приемник находятся при одинаковой температуре, то неравновесные процессы отсутствуют и показания приемника равны нулю. Всякое нарушение термодинамического равновесия вызывает реакцию приемника. Он начинает давать показания при нагревании или охлаждении «источника света» или при замене теплового источника света неравновесным источником. Он будет давать показания при изменении температуры кюветы или самого приемника. Показания приемника пропорциональны разности потока, падающего на приемник, и потока, испускаемого приемником. Первый из них состоит из потока от источника света, ослабленного внутри кюветы, и потока, вызванного тепловым испусканием исследуемого вещества. В общем случае показания приемника равны [4]:

$$Y = C(1 - R)[E_{\text{ист}} e^{-kl} + U_{\text{кюв}}(1 - e^{-kl}) - U_{\text{пр}}]. \qquad (1)$$

Здесь R — коэффициент отражения от поглощающего слоя, $U_{\text{кюв}}$ и $U_{\text{пр}}$ — функция Планка при $T = T_{\text{кюв}}$ и $T = T_{\text{пр}}$, k — коэффициент поглощения или рассеяния, l — толщина поглощающего слоя, $E_{\text{ист}}$ — испускательная способность источника, C — постоянная, зависящая от чувствительности приемника. Чаще всего приемник и кювета находятся при одинаковой (комнатной) температуре. В этом случае

$$Y = C(1 - R)(E_{\text{ист}} - U_{\text{пр}})e^{-kl}. \qquad (2)$$

Пропускание кюветы равно

$$P = \frac{Y}{Y_0} = (1 - R)e^{-kl}, \qquad (3)$$

оно зависит только от свойства вещества.

Согласно (2) показания прибора могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Последний случай осуществляется для холодных источников ($E_{ист} < U_{пр}$; $T_{ист} < T_{пр} = T_{кюв}$). В обоих случаях кривая, записываемая прибором, позволяет, используя (3), определить коэффициенты поглощения или рассеяния. Разные частоты отрицательного потока ослабляются по-разному. Закон Бугера выполняется и для отрицательных потоков.

На рис. 2 приведены записи, полученные на спектрометре ИКС-11, необходимые для расчета спектра поглощения нитробензола. Кривая *а* дает значения Y_0 (показания прибора с включенным источником света и при пустой кювете), если в качестве источника света выбрана зачерненная полость латунной втулки, нагретая до 80°; кривая *б* — значения

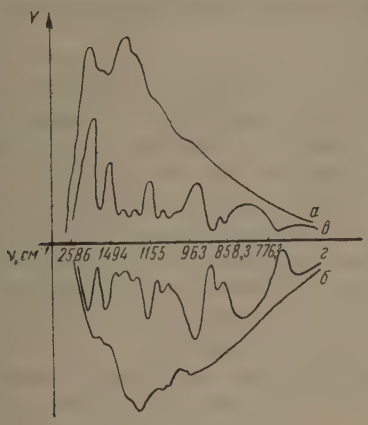


Рис. 2

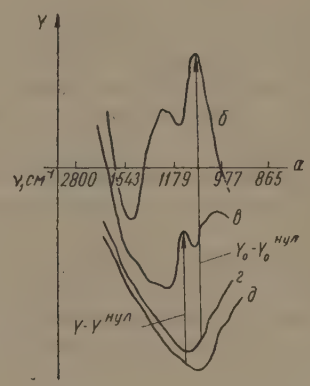


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения нитробензола при различных температурах источника света

Рис. 3. Спектры поглощения циклогексанона при различных температурах источника света

Y_0 для холодного источника света — той же втулки при $T = -100°$. Охлаждение на 120° приводит примерно к тем же значениям Y_0 (с обратным знаком), что и нагревание на 60°. Совпадение положений экстремумов кривых *а* и *б* более или менее случайно и отсутствует при других температурах. Каждый холодный источник света и, в частности, охлажденные металлические поверхности обладают своей специфической «отрицательной» испускательной способностью. Это обстоятельство может быть использовано для анализа и сортировки разных объектов.

Кривые *в* и *г* рис. 2 дают значения Y для обычного и холодного источников света при наличии в кювете нитробензола. Толщина слоя — 0,05 мм, ширина щели — 1,9 мм. Кривые *в* и *г* примерно симметричны относительно нулевой линии; положения полос в основном одинаковы. Эта симметрия приближенна и связана с симметрией кривых *а* и *б*. Значения коэффициентов поглощения, определенные из кривых *а*, *б* и *б*, *г*, одинаковы, что свидетельствует о применимости холодных источников света для обычных спектроскопических задач. Аналогичные данные получены и во многих других случаях.

Сложные закономерности проявляются при изучении температурной зависимости спектров поглощения. В этом случае следует учитывать также тепловое испускание окошек кюветы, которые никогда не бывают полностью прозрачными. Может оказаться, что для одних длин волн прибор фиксирует положительные значения, для других — отрицательные. На рис. 3 приведены для примера записи, необходимые для анализа спек-

тра поглощения циклогексанона при $T = -140°$. Кривая *г* описывает спектр теплового испускания пустых окошек кюветы из KCl при $T = -140°$, что соответствует значениям Y из (1) при $E_{ист} = U_{пр}$:

$$Y = C(1 - R)(U_{кюв} - U_{пр})(1 - e^{-kl}).$$

На кривой *б* приведены значения Y, полученные при просвечивании холодных окошек кюветы теплым источником света. В качестве источника света служило отверстие электрической печи при $T = 240°$. В областях спектра 2800—1600 $см^{-1}$ и 1300—970 $см^{-1}$ значения Y положительны. Это означает, что положительный поток от источника света, ослабленный при прохождении окошек кюветы (первое слагаемое формулы (1)), превышает отрицательный поток от кюветы (второе и третье слагаемые формулы (1)). В областях спектра 1600÷1300 $см^{-1}$ и ниже 970 $см^{-1}$ значения Y отрицательны, и, следовательно, положительный поток меньше отрицательного потока. Кривая *д* на том же рисунке изображает запись теплового испускания кюветы с циклогексаном, кривая *в* — запись потока от источника света, ослабленного в кювете с циклогексаном, совместно с отрицательным потоком от кюветы. Эта кривая также имеет сложный вид и требует специальной расшифровки.

Приведенные результаты показывают, что введение понятия отрицательных потоков безусловно оправдано. Оно позволяет правильно истолковать многие экспериментальные факты и расширить область применения общеизвестных формул теоретической оптики.

В последнее время Вейнгеров и его сотрудники [5] обнаружили отрицательный оптико-акустический эффект. Это явление укладывается в общую схему процессов, рассматриваемых в настоящем сообщении.

Белорусский гос. университет
Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956; Тр. Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 1 (1956).
2. Антонов-Романовский В. В., Степанов Б. И., Фок М. В., Хапалюк А. П., Докл. АН СССР, **105**, 50 (1955); Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, **1**, 125 (1956).
3. Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, **3**, 3 (1957).
4. Степанов Б. И., Хващевская Я. С., Докл. АН СССР, **116**, 558 (1957); Уч. зап. БГУ. Сер. физ., вып. 41 (1957).
5. Вейнгеров М. Л., Герловин Я. И., Панкратов Н. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 1023 (1956).
6. Вейнгеров М. Л., Сивков А. А., Малых Э. В., Оптика и спектроскопия, **2**, 823 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

О. В. ФИАЛКОВСКАЯ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Одним из главных методов изучения межмолекулярного взаимодействия является исследование спектров поглощения в различных агрегатных состояниях [1]. Подобного рода исследования позволяют проследить, как изменяются оптические свойства молекул под влиянием межмолекулярных сил при объединении молекул в кристалл. Эти исследования интересно дополнить изучением спектров поглощения в поляризованном свете, когда известно взаимное расположение молекул в кристалле и электрического вектора световой волны [2].

Нами были изучены инфракрасные спектры поглощения нафталина, антрацена и фенантрена в области основных внутримолекулярных колебаний (700—1500 $см^{-1}$) в различных агрегатных состояниях. К обычно исследуемым состояниям — газообразному и кристаллическому — мы добавили состояния — растворенное, расплавленное и поликристаллическое при разных температурах. Последнее дало нам возможность наглядно проследить за процессом возникновения новых полос поглощения, обязанных агрегации молекул в кристалл, выявить природу некоторых полос, а также обнаружить явление теплового излучения исследованных молекулярных кристаллов. Исследование проводилось при разных температурах (от —231 до +220°) в естественном и поляризованном свете. Все спектры поглощения были получены при совершенно тождественных условиях опыта, а в некоторых случаях (газ, раствор, кристалл или поликристалл — расплав) и при эквивалентных толщинах слоя. Работа велась на спектрометре Перкин — Эльмер, модель 12С; спектральная ширина щели в области 15 μ составляла 4,3 $см^{-1}$, при 12 μ—5,6 $см^{-1}$, при 10 μ—6,5 $см^{-1}$ и т. д. Точность измерения: ± 5 $см^{-1}$ при 2000 $см^{-1}$ ± 2 $см^{-1}$ при 1000 $см^{-1}$ и ± 1 $см^{-1}$ при 600 $см^{-1}$.

Рассеянный свет учитывался при помощи заслонки из LiF, помещенной между исследуемым объектом и источником света; такое расположение одновременно учитывало и паразитное тепловое излучение исследуемого нагретого объекта. У всех исследованных нами молекулярных кристаллов наблюдались почти одинаковые по характеру изменения спектров при переходе из одного агрегатного состояния в другое, поэтому мы будем говорить лишь об одном из веществ, а именно — антрацене. Кристалл антрацена кристаллизуется в моноклинной системе с пространственной групной симметрии C_{2h}^5 (симметрия свободной молекулы D_{2h}). В каждой ячейке у этих кристаллов располагается по две различно ориентированных молекулы.

На рис. 1 представлены спектры поглощения антрацена в различных агрегатных состояниях. Сопоставление этих спектров позволяет выделить основные внутримолекулярные частоты (726, 878, 952, 1000, 1148, 1166, 1276, 1315, 1340, 1454 $см^{-1}$ и т. д.). Во всех трех состояниях газ — раствор — расплав частоты внутримолекулярных колебаний в пределах ошибок измерений остаются неизменными. При рассмотрении спектра

поглощения монокристалла основное внимание обращалось на специфическое поведение некоторых полос поглощения, которые меняют свой вид при переходе от газа к кристаллическому состоянию, и на появление новых полос, характерных для кристалла. Полоса 726 $см^{-1}$ в кристалле сужается, уменьшается по интенсивности и расщепляется на две полосы 726 и 740 $см^{-1}$. Расщепление полосы в неполяризованном свете обусловлено наличием двух различно ориентированных молекул в элементарной ячейке кристалла, взаимодействующих между собой [3]. Это подтверждается исследованием спектров в поляризованном свете, обсуждение которых будет дано ниже. Кроме того, в спектре кристалла удается обнаружить ряд новых полос поглощения небольшой интенсивности, но достаточно узких и резких, не имеющих себе аналогов в спектрах паров и расплавов. Эти полосы в основном располагаются в виде спутников по обе стороны от внутримолекулярных полос примерно на одинаковых расстояниях от 20 до 24 $см^{-1}$. Коротковолновые спутники более интенсивны, чем длинноволновые.

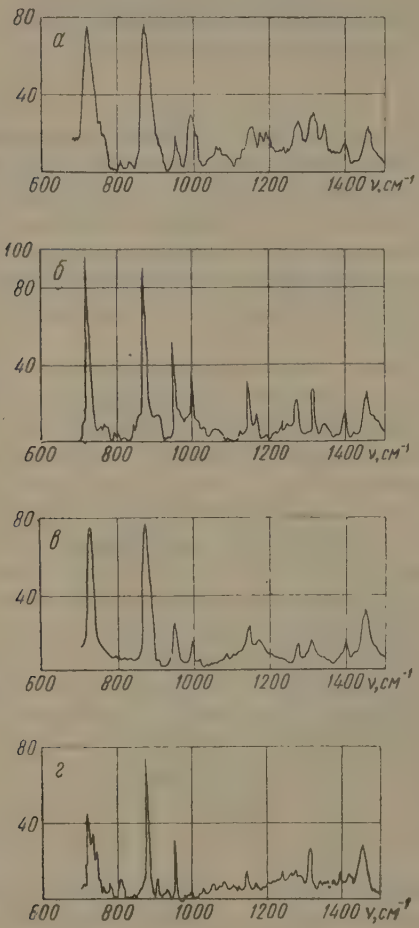


Рис. 1

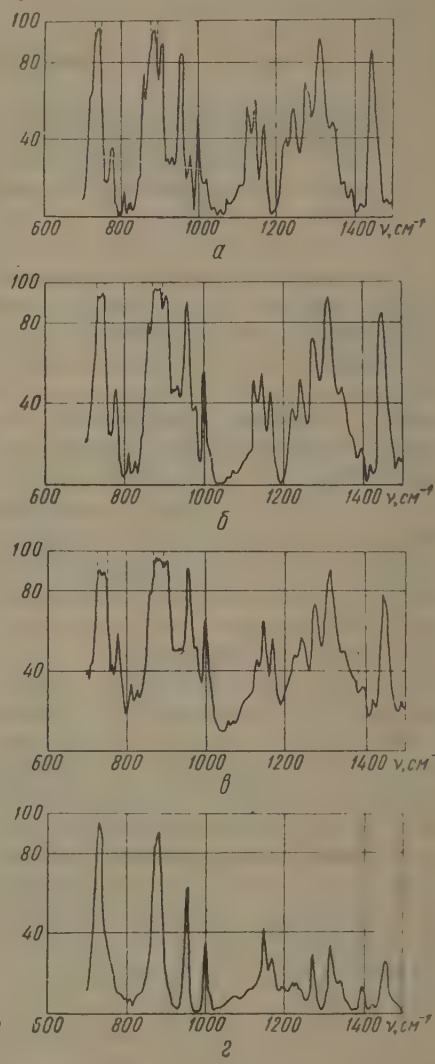


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения антрацена: *а* — пары при давлении 40 мм рт. ст., *б* — 1%-й раствор в сероуглероде; *в* — расплав, *г* — монокристалл при 18°

Рис. 2. Спектры поглощения антрацена — поликристалла при температурах 20° (*а*), 100° (*б*) и 150° (*в*) и расплава (*г*)

Для выяснения природы спутников интересно проследить за их появлением и исчезновением по мере перехода от кристалла к расплавленному состоянию. Эти опыты были проведены с поликристаллами, которые можно брать любой толщины и, кроме того, увеличивать их размеры вплоть до размеров изображения глобара.

Исследование спектра поглощения толстого поликристалла (50 μ) при разных температурах вплоть до температуры расплавления позволило нам с большой наглядностью проследить за процессом возникновения и температурного поведения вновь обнаруженных кристаллических полос (рис. 2). В спектре толстого поликристалла интенсивно выявляются не только полосы основных внутримолекулярных колебаний, но также и сопровождающие их с обеих сторон кристаллические спутники с одновременным «заплыванием» слабых полос поглощения вследствие сильного расширения внутримолекулярных полос (благодаря чему спектр поддается более легкой расшифровке).

Внутримолекулярные частоты, $см^{-1}$	740		882		956	
Частоты спутников, $см^{-1}$	762	720	904	860	980	934
$\Delta\nu$, $см^{-1}$	22	20	22	22	24	22

По мере возрастания температуры интенсивность спутников увеличивается, правда, с одновременным увеличением сплошного фона поглощения. Наряду со спутниками, сопровождающими внутримолекулярные полосы, обнаружена еще одна полоса 1128 $см^{-1}$, поведение которой с возрастанием температуры противоположно поведению спутников, ибо эта полоса ослабляется по мере возрастания температуры. По-видимому, происхождение этой полосы несколько иное, чем у спутников.

Изучение спектров поглощения монокристалла антрацена в поляризованном свете при температуре — 231° послужило еще одним доказательством кристаллического происхождения наблюденных нами полос поглощения. Большинство полос поглощения [4] кристалла антрацена обнаруживают слабую поляризацию, т. е. небольшое изменение интенсивности при переходе от одной компоненты спектра к другой при неизменном их положении (887, 957, 1318, 1451 $см^{-1}$). Наряду с этим обнаружено несколько резко поляризованных полос; к ним принадлежит прежде всего полоса 740 $см^{-1}$, которой в газе соответствует полоса 726 $см^{-1}$. В *a*-компоненте проявляется очень интенсивная полоса 742 $см^{-1}$ и слабая 728 $см^{-1}$, в *b*-компоненте, наоборот, проявляется очень интенсивная полоса 728 $см^{-1}$ и слабая 742 $см^{-1}$, т. е. обнаружено так называемое давыдовское расщепление [3]. Аналогично поведение полосы 1148 $см^{-1}$.

Спутники, окружающие внутримолекулярные полосы, также поляризованы. Выявлено, что длинноволновые спутники проявляются наиболее сильно в *b*-компоненте, т. е. при одной ориентации светового вектора, и ослабевают при другой ориентации, перпендикулярной к первоначальной.

Сопоставление спектров поглощения в различных агрегатных состояниях с привлечением температурных и поляризационных исследований дало нам возможность не только наглядно проследить за процессом возникновения новых кристаллических полос, но также и выявить их природу. Систематическое появление спутников на примерно постоянном и малом расстоянии (24 $см^{-1}$) от основных внутримолекулярных полос поглощения и их специфическое поведение в поляризованном свете позволяет высказать предположение о природе их возникновения. По-видимому, они возникают вследствие взаимодействия колебаний решетки с внутримолекулярными колебаниями. Что же касается резко поляризованных полос 726 $см^{-1}$ (в *b*-компоненте) и 742 $см^{-1}$ (в *a*-компоненте), то они, по-видимому, экситонного происхождения.

При исследовании спектров поглощения расплава антрацена было обнаружено его тепловое излучение. Спектр теплового излучения антраце-

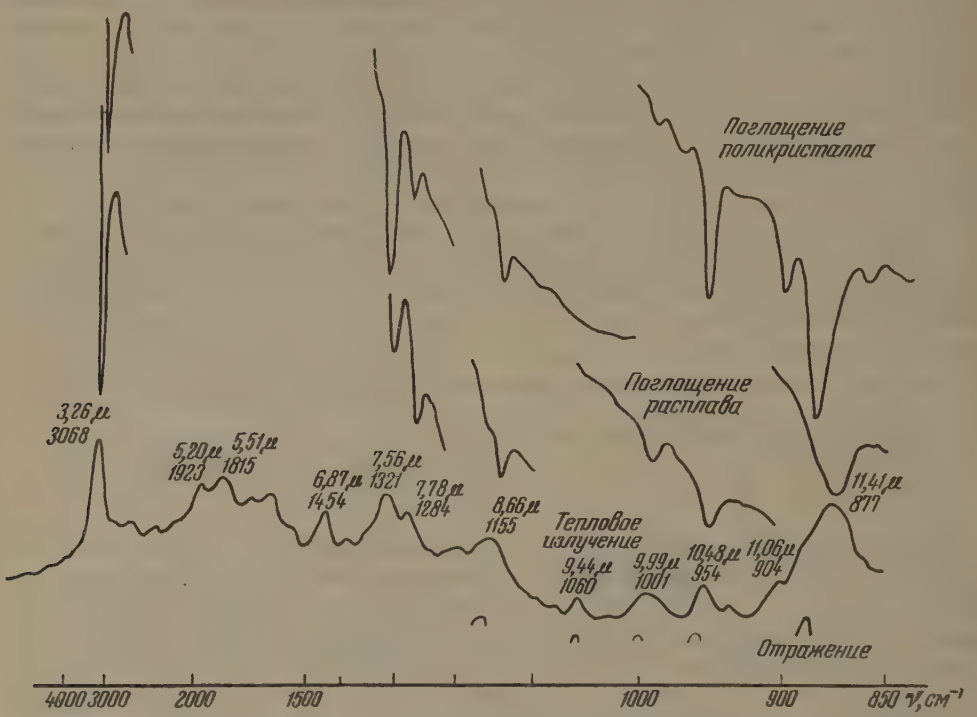


Рис. 3. Спектр теплового излучения антрацена (внизу), сопоставленный со спектрами поглощения антрацена в различных состояниях (вверху)

на (рис. 3) состоит из ряда полос испускания, максимумы которых, в согласии с законом Кирхгофа, совпадают с максимумами полос поглощения.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Прихотько А. Ф., J. Phys., 8, 257 (1944); Прихотько А. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., 12, 499 (1948); Halford R. S., Schaeffer O. A., J. Chem. Phys., 14, 141 (1946).
2. Mar R. D., Horning D. F., J. Chem. Phys., 17, 1236 (1948); Zwerdling S., Halford R. S., J. Chem. Phys., 23, 2221 (1955); Pimentel G. S., McClellan A. L., J. Chem. Phys., 20, 270 (1952); Pimentel G. S., J. Chem. Phys., 19, 1936 (1951); Person W. S., Pimentel G. S., J. Chem. Phys., 20, 230 (1955).
3. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Изд. АН УССР, Киев. 1951.
4. Фиалковская О. В., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, стр. 151. — Изд. Львовского гос. ун-та, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Е. П. МАРКИН и Н. Н. СОБОЛЕВ

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ОТРАЖЕНИЯ БОРНОГО АНГИДРИДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В предшествующих работах нашей лаборатории [1—3] было проведено детальное исследование колебательного спектра борного ангидрида. Анализ спектра комбинационного рассеяния света и инфракрасного спектра, так же как и специальные расчеты показали, что удовлетворительная интерпретация колебательного спектра борного ангидрида может быть получена, если принять, что основной структурной единицей его в стеклообразном состоянии является молекула B_4O_6, принадлежащая к точечной группе симметрии T_d. Это же подтвердил результат исследования изотопического смещения в инфракрасном спектре борного ангидрида, обогащенного изотопом B^{10}, а также сохранение основных частот в спектре комбинационного рассеяния света окиси бора при переходе от стеклообразного к жидкому состоянию.

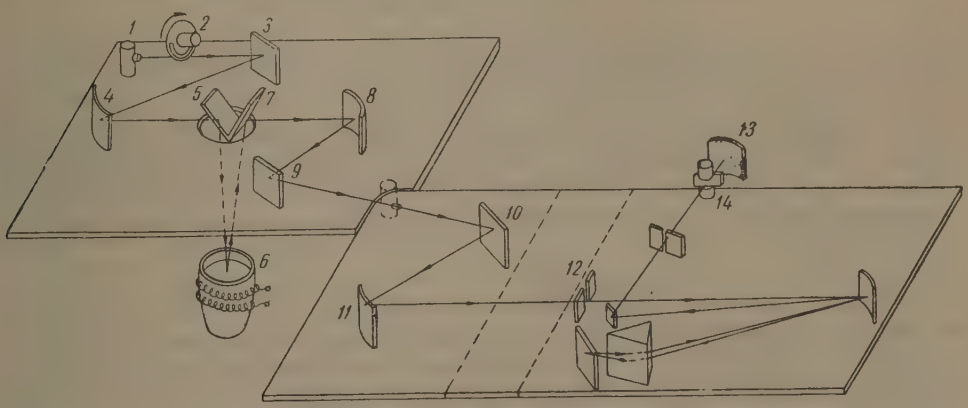


Рис. 1. Оптическая схема установки для исследования инфракрасных спектров отражения веществ при высоких температурах

Инфракрасный спектр поглощения расплавленного борного ангидрида не был получен, так как при плавлении тонкие пленки окиси бора свертывались в каплю. Между тем, данные об инфракрасном спектре жидкого борного ангидрида были бы очень полезны для понимания его строения.

Настоящая работа посвящена исследованию инфракрасного спектра отражения борного ангидрида при высоких температурах. Для этой цели была сконструирована специальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Чтобы избавиться от сплошного спектра, излучаемого исследуемым веществом и печкой при высоких температурах, был применен метод модуляции.

Перед источником излучения, силитовым стержнем *1*, ставился диск-прерыватель *2*, вращающийся с частотой 9 Hz. Модулированный таким образом свет при помощи поворотного плоского зеркала *3*, сферического зеркала *4* и плоского никелевого зеркала *5* фокусировался на поверхность борного ангидрида *6*. Отраженный от поверхности образца пучок системой зеркал *7*, *8* и *9* фокусировался на вертикальную плоскость

расположения штифта Нернста монохроматора ИКС-11 (штифт был, конечно, удален) и осветительной системой *10*, *11* направлялся на входную щель монохроматора *12*. Поток радиации, выходящий из монохроматора, фокусировался зеркалом *13* на болометр *14*, который был включен на

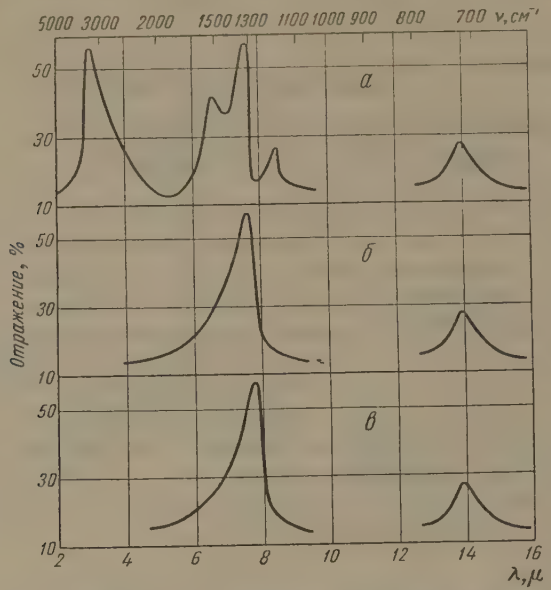


Рис. 2. Инфракрасный спектр отражения борного ангидрида при температурах 20° (*а*), 170° (*б*) и 1000° (*в*)

вход усилителя переменного напряжения [4]. Поэтому усилению подвергалась только измеряемая радиация, модулированная прерывателем. Сигнал после усиления и соответствующего преобразования поступал на быстродействующий потенциометр ЭПП-09, который записывал спектр на бумажную ленту.

На рис. 2 приведены результаты исследования борного ангидрида в интервале температур 20÷1000°. Рассмотрение рисунков показывает, что полосы 3241, 1542 и 1184 $см^{-1}$, наблюдаемые при комнатной температуре и принадлежащие борной кислоте, образующейся на поверхности борного ангидрида, исчезают при температуре 170°.

В интервале температур 170÷1000° С наблюдаются две частоты 1316 и 720 $см^{-1}$ борного ангидрида; при этом частота 1316 $см^{-1}$ смещается с повышением температуры в сторону меньших частот, и при температуре 1000° это смещение достигает 40 $см^{-1}$. Этим полосам отражения соответствуют полосы инфракрасного поглощения 1260 и 718 $см^{-1}$ стеклообразного борного ангидрида [2] (рис. 3). Таким образом, основные инфракрасные полосы борного ангидрида, обнаруженные в стеклообразном состоянии, сохраняются и в жидком состоянии вплоть до температуры 1000°, которой соответствует вязкость 74 пуаза [5]. Эти результаты подтверждают высказанное выше предположение о сохранении в качестве основной структурной единицы молекулы B_4O_6 при переходе от стеклообразного состояния к жидкому.

В заключение отметим, что результаты появившейся в недавнее время работы Арран [6] подтверждают сделанное заключение о молекулярной структуре борного ангидрида, хотя сама Арран дает другую интерпретацию своим результатам. В самом деле, измерение степени деполяризации ρ полносимметричной линии 808 $см^{-1}$ стеклообразного борного ангидрида показало, что $\rho = 0{,}63$ [1]. Между тем полносимметричное колебание — колебание молекулы B_4O_6, если она имеет симметрию T_d, должно давать $\rho = 0$.

Значительную степень деполяризации линии 808 см$^{-1}$ стеклообразного борного ангидрида можно было объяснить большой неустранимой анизотропией образца. При переходе к жидкому состоянию можно было ожидать уменьшения степени деполяризации. Это и было установлено

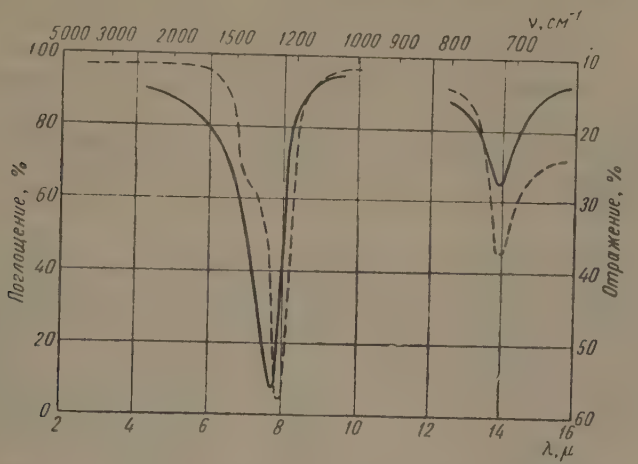


Рис. 3. Инфракрасный спектр отражения жидкого борного ангидрида при 1000° (сплошная кривая) и инфракрасный спектр поглощения стеклообразного борного ангидрида (пунктирная кривая)

в работе Арран: степень деполяризации линии 808 см$^{-1}$ жидкого борного ангидрида оказалась равной 0,2. Таким образом, работа Арран, так же как и настоящая, подтверждает молекулярную структуру борного ангидрида как в жидком, так и в стеклообразном состоянии и принадлежность его молекулы B_4O_6 к точечной группе симметрии T_d.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Лоткова Э. Н., Обухов-Денисов В. В., Соболев Н. Н., Черемисинов В. П., Оптика и спектроскопия, **1**, 772 (1956).
2. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, **3**, 560 (1957).
3. Сидоров Т. А., Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, **4**, 9 (1958).
4. Малышев В. И., Марков М. Н., Шубин А. А., Докл. АН СССР, **86**, 273 (1952); Изв. АН СССР, Сер. физ., **17**, 654 (1953); Марков М. Н., Ж. техн. физ., **24**, 1867 (1954).
5. Arndt K., Z. Elektrochem., **13**, 578 (1907).
6. Harrand M., Ann. de phys., **2**, 309 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Н. ТЕРЕНИН, В. Н. ФИЛИМОНОВ и Д. С. БЫСТРОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Характерной особенностью молекул $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$ и некоторых других галогенидов металлов, служащих эффективными катализаторами большого числа химических реакций, является их способность присоединяться к другим органическим и неорганическим молекулам в местах избыточной электронной плотности, создаваемой свободными парами электронов на атомах N, O, S или π-электронами двойных связей. Электроноакцепторные свойства молекул галогенидов металлов обусловлены наличием вакантной орбиты в валентной электронной оболочке атома металла, которая может быть заполнена свободной парой электронов атома другой молекулы с образованием донорно-акцепторной связи.

Для выяснения механизма активации молекул галогенидами металлов весьма существенно изучение колебательных спектров молекулярных соединений, ими образуемых, поскольку оно позволяет судить о строении этих соединений и тех изменениях, которые претерпевают под влиянием галогенидов металлов присоединившиеся молекулы.

Нами были исследованы инфракрасные спектры поглощения молекулярных соединений NO, ацетонитрила, пиридина, ацетальдегида, ацетона, хлористого ацетила, этилацетата, диэтилэфира, метанола и циклогексена с $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ и некоторыми другими галогенидами металлов. Молекулярные соединения исследовались нами в большинстве случаев в твердом состоянии и были получены методом сорбции паров органических соединений и газообразного NO сублимированным слоем галогенида. Методика эксперимента и некоторые результаты работы были опубликованы ранее в статьях [1].

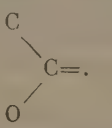
Частота колебания молекулы NO 1876 $см^{-1}$ смещается при образовании молекулярных соединений NO с $AlBr_3$ и $SnCl_4$ к 2142 и 2200 $см^{-1}$ соответственно. Такое значительное повышение частоты объясняется, с нашей точки зрения, частичным переходом валентного электрона NO к молекуле галогенида, в результате чего связь между атомами N и O приближается к тройной связи $N \equiv O^+$. Действительно, известно, что в соединениях, где NO присутствует в качестве положительного иона ($NO^+HSO_4^-$, $NO^+ClO_4^-$ и др.), частота его валентного колебания сильно повышена [2].

Повышение частоты валентного колебания взаимодействующей группы в молекуле при присоединении к ней галогенидов металлов наблюдалось нами также в случае ацетонитрила. Частота $C \equiv N$ 2267 $см^{-1}$ повышается в молекулярных соединениях с $AlBr_3$, $AlCl_3$ и $SnCl_4$ приблизительно на 65 $см^{-1}$; одновременно происходит повышение частоты C — C 919 $см^{-1}$ на 40 и 20 $см^{-1}$.

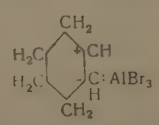
При присоединении $AlBr_3$ к молекуле ацетальдегида наибольшие изменения претерпевает частота валентного колебания C=O альдегида 1765 $см^{-1}$, понижающаяся на 100 $см^{-1}$. Остальные частоты ацетальдегида изменяются значительно меньше. Сильное понижение частоты карбонильной группы, на 85 и 75 $см^{-1}$, имеет место также при образовании молекулярных соединений ацетона с $AlBr_3$ и $SnCl_4$. Очевидно, в этих случаях галогениды металлов присоединяются к карбонильным группам органиче-

ских молекул. В спектре поглощения молекулярного соединения $AlCl_3$ с хлористым ацетилом, по данным [3] и нашим измерениям, вместо полосы 1820 $см^{-1}$, принадлежащей валентному колебанию C = O, появляются новые полосы поглощения у 2210 и 2315 $см^{-1}$. Эти полосы принадлежат, по-видимому, колебаниям связи $C \equiv O^+$, образовавшейся в результате присоединения $AlCl_3$ к атому Cl хлористого ацетила и перехода молекулярного соединения в ионную форму $H_3C - C \equiv O^+AlCl_4^-$.

Образование молекулярных соединений этилацетата с $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ и $TiCl_4$ приводит к исчезновению в спектре полос поглощения 1745 и 1250 $см^{-1}$, принадлежащих в основном валентному колебанию, группы C = O и антисимметричному валентному колебанию группы = этилацетата соответственно [4]. Вместо этих полос в спектре появляются две новые интенсивные полосы, расположенные у 1605 и 1335 $см^{-1}$ в случае молекулярных соединений с галогенидами Al и у 1630 и 1320 $см^{-1}$ в случае $SnCl_4$ и $TiCl_4$. Остальные частоты этилацетата изменяются незначительно. Такие изменения колебательного спектра $CH_3COOC_2H_5$ нельзя объяснить присоединением галогенидов к эфирному кислороду этилацетата. Действительно, в этом случае естественно ожидать незначительного изменения частоты C = O и понижения частоты колебания группы



Наблюдавшееся нами исчезновение полосы 1745 $см^{-1}$ и появление вместо нее новой полосы, смещенной на 140—115 $см^{-1}$ в сторону меньших частот, указывает на то, что молекулы галогенида металла взаимодействуют с карбонильной группой этилацетата. Новая полоса принадлежит, по-видимому, колебанию C = O группы, возмущенной вследствие присоединения к ней электроноакцепторного агента; положение ее приблизительно совпадает с положением полосы C=O ацетона и ацетальдегида в молекулярных соединениях с $AlBr_3$ и $SnCl_4$. Ее можно приписать также колебанию связи C=C, возникшей в результате перехода молекулы этилацетата в энольную форму. Однако отсутствие в спектре валентных частот CH, характерных для группы $= CH_2$, показывает, что такой переход, по-видимому, не происходит. Появление новой полосы у 1320—1330 $см^{-1}$ объясняется, очевидно, повышением частоты = 1250 $см^{-1}$ вследствие ослабления соседней связи C=O.

Сравнение инфракрасных спектров молекулярных соединений циклогексена с $AlBr_3$, $AlCl_3$ и $SnCl_4$ со спектром поглощения чистого циклогексена показывает, что галогениды металлов особенно сильно воздействуют на частоту C = C циклогексена 1650 $см^{-1}$, вызывая ее понижение до 1525—1535 $см^{-1}$. Одновременно наблюдается исчезновение полосы 3025 $см^{-1}$, принадлежащей валентному колебанию CH в группах = CH— циклогексена. Остальные частоты C_6H_{10} изменяются несравнимо меньше. Такие изменения в спектре циклогексена могут быть объяснены либо образованием π-комплекса с симметричным присоединением галогенидов к двойной связи, либо образованием молекулярного соединения типа:  .

В пользу первого предположения говорит величина понижения частоты C=C, приблизительно равная понижению частоты двойной связи

в комплексах этилена, пропилена и бутилена с $PtCl_2$, где предполагается π-электронное взаимодействие [5]. Однако высокая интенсивность полосы у 1530 $см^{-1}$ по сравнению с полосой 1650 $см^{-1}$ в свободном циклогексене, а также исчезновение частоты у 3025 $см^{-1}$ свидетельствуют в пользу второго предположения. В этом случае частота 1530 $см^{-1}$ должна быть приписана колебанию семиполярной связи $\overset{+}{C} - \overline{C}$.

Исследование спектров комбинационного рассеяния пиридина в различных растворителях, проведенное рядом авторов [6], показывает, что некоторые частоты пиридина испытывают смещение, закономерно увеличивающееся при усилении протонодонорных свойств растворителя. Так, например, частота 988 $см^{-1}$, принадлежащая полносимметричному колебанию кольца пиридина, повышается при растворении пиридина в воде, этаноле, хлорфеноле, муравьиной и уксусной кислотах соответственно на 8, 12, 12, 18 и 18 $см^{-1}$. В водном растворе $C_5H_5NH^+Cl^-$ эта частота повышена на 19 $см^{-1}$. В исследованных нами молекулярных соединениях пиридина с $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, SnJ_4, $FeCl_3$, $BiCl_3$ соответствующая частота оказалась повышенной на 32, 32, 29, 25, 24, 22 и 18 $см^{-1}$ соответственно.

Последовательность галогенидов, в которой увеличивается смещение частоты кольца пиридина, в основном (за исключением $FeCl_3$) совпадает с последовательностью галогенидов металлов, расположенных по увеличению их кислотных свойств, определенных при помощи электронных спектров поглощения [7]. Более сильное смещение частоты в случае исследованных нами галогенидов металлов указывает на то, что они обладают более сильными электроноакцепторными свойствами, чем молекулы приведенных выше протонных кислот. Таким образом, изменения в инфракрасном спектре наглядно показывают, что присоединение галогенидов металлов к органическим молекулам может вызвать в последних такие же изменения, как присоединение к ним протона, т. е. галогениды Al, Sn, Ti, Fe даже в отсутствии соответствующих галоидоводородов ведут себя как сильные кислоты.

Научно-исследовательский
физический институт Ленинградского
гос. университета им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Филимонов В. Н., Теренин А. Н., Докл. АН СССР, **109**, 799 (1956); Филимонов В. Н., Быстров Д. С., Теренин А. Н., Оптика и спектроскопия, **3**, 480 (1957).
2. Angus W. R., Leckie A. H., Proc. Roy. Soc. A, **149**, 327 (1935).
3. Susz B. P., Wuhrmann J., Helvetica chim. acta, **40**, 971 (1957).
4. Francis S. A., J. Chem. Phys., **19**, 942 (1951).
5. Shatt J., Duncanson L. A., J. Chem. Soc., 2939 (1953); Jonassen H. B., Field J. E., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1275 (1957).
6. Mierzecki R., Acta phys. polonica, **12**, 26 (1953); Lakshmanan B. R., J. Indian Inst. Sci., **36**, 91 (1954); Chiorbolis P., Ann. Chimica, **47**, 443 (1957); Kastha G. K., Indian J. Phys., **30**, 519 (1956).
7. Hawke D. L., Steigman J., Anal. Chem., **26**, 1989 (1954)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОНЯТИЯ «ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ»

Работа по изучению водородной связи ведется уже в течение нескольких десятков лет. Несмотря на это, до сих пор не было дано определения понятию «водородная связь». Не могли быть указаны и те экспериментальные признаки, которые отличают этот тип межмолекулярной связи* от других. Это не было сделано и на последнем международном симпозиуме по водородной связи в июле 1957 г. в Любляне (Югославия), хотя этому вопросу и было посвящено специальное заседание.

В своих крайних проявлениях водородная связь весьма заметным образом сказывается на различных свойствах вещества. Спектроскопически она в этих случаях обнаруживается по очень большой величине относительного смещения к малым ν основной полосы валентного колебания группы XH молекул, связанных водородным мостиком, а также по очень большой ее интенсивности.

Однако ни то, ни другое не может считаться экспериментальным признаком, характеризующим именно водородную связь.

Так, смещение может быть достаточно большим ($CHCl_3$ в диэтиловом эфире) или практически равным нулю (тот же $CHCl_3$ в диоксане или ацетоне), хотя в других отношениях она проявляется примерно одинаковым образом. Значительное же повышение интенсивности характеризует образование насыщенной межмолекулярной связи и имеет место и в тех случаях, когда атом водорода в связи не участвует [2].

Цель настоящей статьи — обратить внимание работающих над изучением межмолекулярных взаимодействий на такие экспериментальные проявления водородной связи, которые характерны только для нее, и связать эти проявления с теми особыми свойствами атома водорода, которые отличают его от других атомов.

Первым очевидным признаком образования насыщенной водородной связи должно быть заметное усиление интенсивности поглощения на основном тоне валентного колебания тех групп XH, которые принимают участие в межмолекулярной связи [1, 2].

Другие признаки, характерные для водородной связи, следует искать в проявлении тех свойств группы XH, в которых может сказаться весьма малая величина ядра атома водорода — протона.

Водородная связь проявляется особенно отчетливо в тех случаях когда атом водорода связан с атомом галогена или кислорода. Рассмотрим первый случай, в котором сопоставление атома водорода с одновалентными атомами щелочных металлов, обладающими гораздо большим остовом, имеет особенно простой вид.

Соединения типа HalH и HalMe обладают тем общим свойством, что при растворении в воде и те и другие распадаются на ионы. Легко идущая электролитическая диссоциация свидетельствует об ионном характере молекулярной связи в обоих случаях.

С другой стороны, хорошо известно, что молекулы тех и других соединений нельзя описать одинаковой моделью. Чтобы не усложнять рассуж-

* В настоящей статье не рассматривается внутримолекулярная водородная связь.

дений, будем пользоваться общепринятой для этих случаев грубой характеристикой электронной оболочки ионов, из которых состоят молекулы: величиной ее радиуса, приписывая ему определенные конечные размеры. Свойства всех щелочногалогенных молекул HalMe вполне удовлетворительно описываются моделью *а* (рис. 1), в которой расстояние между ядрами ионов R равно сумме ионных радиусов:

$$R = r_1 + r_2.$$

Сопоставление величины расстояния между ядрами ионов R с величиной радиуса отрицательного иона галогена r в молекулах HalH (рис. 1, *б*) приводит к неравенству $R < r$. Протон находится внутри электронной оболочки Hal^-.

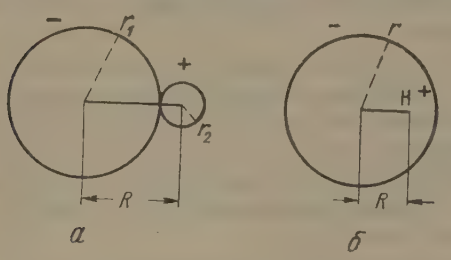


Рис. 1. *а* — Модель молекулы HalMe, *б* — модель молекулы HalH

Глубина проникновения протона в электронную оболочку партнера тем меньше, чем он ближе расположен к началу строки периодической системы. Параллельно с этим идет и ослабление проявлений водородной связи.

При переходе от элементов первой строки к ниже лежащим нужно считаться с более глубоким проникновением протона в оболочку их атомов. Однако проявления водородной связи и в этом случае становятся более слабыми.

Таким образом, указанного выше проникновения протона в электронную оболочку партнера еще не достаточно для характеристики водородной связи.

Укажем на несколько различных явлений, позволяющих дополнить сказанное выше.

1. В работе, посвященной изучению валентной полосы группы С—О метилового спирта (около 1030 $см^{-1}$) и его растворов, было показано [3], что при образовании водородного мостика группой ОН появляется новая полоса, также характерная для валентного колебания группы СО. Она расположена в сторону больших ν на расстоянии около 84 $см^{-1}$ от несмещенной. Эта смещенная полоса исчезает вместе с разрушением водородного мостика в соответствующем растворе или в парах. Такое необычное и по величине и по знаку смещение полосы С—О было объяснено тем, что при удалении протона от ядра кислорода в результате образования водородной связи электронная оболочка смещается в сторону атома углерода, усиливая связь С — О и повышая частоту ν.

Экспериментальным признаком водородной связи в этом случае является возрастание величины волнового числа на смежной связи, а объяснение этого явления следует искать в уменьшении экранирования протона электронами, связанными с ядром кислорода, при образовании водородного моста.

2. При образовании водородной связи между молекулами карбоновых кислот, спиртов и диэтиламина на первом и более высоких обертонах валентного колебания группы XH наблюдается аномально сильное падение интенсивности. Так, даже в 50% растворе фенола в CCl_4 полоса поглощения ассоциированных молекул на основном тоне значительно превышает по интенсивности полосу молекул фенола, не связанных водородным мостом. На обертонах наблюдается как раз обратное.

Такое же явление наблюдается и при образовании смешанных ассоциаций, когда возникает водородная связь, например, в растворах хлороформа и бромоформа в пиридине, хинолине, диэтиловом эфире, ацетоне и др. [2, 4].

Это явление было объяснено Мекке [5], как результат увеличения

ионности при образовании водородной связи, что в данном случае также равносильно уменьшению экранирования протона электронной оболочкой партнера.

Такая трактовка описанного явления может дать дополнительные сведения о строении молекул, способных к образованию водородного моста. Так, из сказанного выше следует, что в молекулах хлороформа и бромоформа протон погружен внутрь восьмиэлектронной оболочки углерода. При воздействии активных растворителей протон выходит из этой оболочки (электронное экранирование уменьшается) и соответственная аномалия на 1-м обертоне (нулевая интенсивность полосы ассоциированных молекул) наблюдается. При действии других, неактивных, растворителей (CCl_4, гексан, сам хлороформ или бромоформ) нет признаков насыщенной связи, нет и аномалий интенсивности на 1-м обертоне. В этом случае надо полагать, что и водородная связь не образуется.

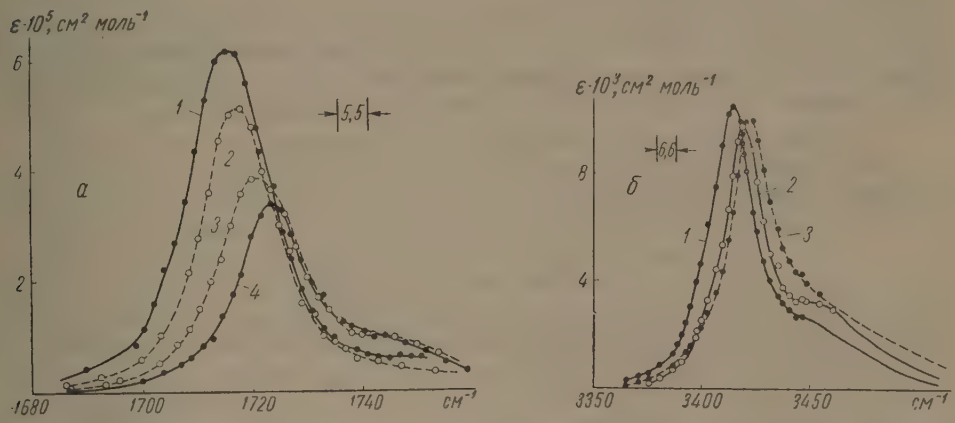


Рис. 2. *а* — Концентрационная зависимость коэффициента поглощения ε валентной полосы группы C=O для раствора ацетона в н. октане с различными объемными концентрациями c_V: *1* — $c_V = 100\%$, *2* — $c_V = 50\%$, *3* — $c_V = 10\%$, *4* — $c_V = 1\%$; *б* — то же для 1-го обертона: *1* — $c_V = 100\%$, *2* — $c_V = 30\%$, — c_V = 10%

И наконец, в известных нам случаях достаточно прочных ассоциаций насыщенного типа, дающих интенсивную полосу колебания на основном тоне валентного колебания, но не содержащих в межмолекулярной связи атомов водорода, также нет и аномалий на 1-м обертоне.

В изученном в нашей лаборатории Г. С. Денисовым ацетоне, ассоциированном в чистой жидкости примерно на 35%, наблюдается значительное снижение интенсивности основной валентной полосы группы C=O при его растворении в нормальном октане, когда ассоциации разрушаются (рис. 2, *а*). На первом обертоне того же колебания, как видно из рис. 2,*б*, интенсивность полосы от концентрации не зависит, т. е. нет никакого аномального снижения поглощения наличием ассоциированных молекул. Такое же явление наблюдалось в нашей лаборатории Е. Л. Жуковой для растворов акрилонитрила в CCl_4.

Возможно, что весьма большое возрастание интенсивности на основном тоне валентного колебания группы XH ассоциированных молекул должно быть объяснено не только усилением ионности, как это предполагал Мекке [5]. Однако самое сопоставление перечисленных выше фактов, вне зависимости от большей или меньшей неточности в их трактовке, позволяет считать аномальное уменьшение интенсивности при переходе от основного тона к обертонам экспериментальным признаком водородной связи.

3. В работе Попля, доложенной на симпозиуме в Любляне и известной нам по аннотации, указывается на то, что образование водородного мостика вызывает заметные изменения и при наблюдении ядерного магнит-

ного резонанса. Эти изменения также толкуются автором как результат уменьшения экранирования протона электронной оболочкой.

Перечисленные выше факты еще сравнительно немногочисленны и недостаточно разносторонне изучены, чтобы можно было уже сейчас дать определение понятию водородной связи. Вероятно, дальнейшее изучение позволит дополнить, и, может быть, кое-что исправить в сказанном. Однако сопоставление их полезно для систематической работы в интересующем нас направлении. Единое для всех трех случаев, независимо полученное объяснение наблюденных явлений как результат заметного уменьшения экранирования протона электронным облаком партнера кажется достаточно вероятным. В частности, оно позволяет составить качественное представление и о том, почему проявления водородной связи становятся менее отчетливыми при переходе от элементов первой строки периодической системы к ниже лежащим, электронная оболочка членов которой обладает большими размерами.

В этом случае, как и в случае перехода от верхнего правого угла (от атома F) периодической системы к ее левому краю, степень участия водородной связи в реально существующей связи становится все меньшей, а самое понятие водородной связи все менее определенным.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Чулановский В. М., Бургова М. П., Денисов Г. С., Жукова Е. Л., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, стр. 42.— Изд. Львовского гос. ун-та, 1957.
2. Чулановский В. М., Бургова М. П., Оптика и спектроскопия, 2, 330 (1957).
3. Чулановский В. М., Докл. АН СССР, 101, 649 (1955).
4. Бургова М. П., Кучирек Я., Проскурина Л., Оптика и спектроскопия 5, 141 (1958).
5. Mecke R., Z. f. Elektrochem. 54, 88 (1950).
6. Van Thiel M., Becker E. D., Pimentel G. C., J. Chem. Phys., 27, 486 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. И. МАЛЫШЕВ и В. Н. МУРЗИН

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ГЛИКОЛЯХ И КАТЕХОЛАХ

Проведено исследование межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи у ряда соединений, молекулы которых содержат две гидроксильные группы. Исследуемые соединения выбирались таким образом, чтобы условия внутримолекулярного взаимодействия гидроксильных групп были различными. С этой целью были исследованы спектры ифракрасного поглощения:

а) гликолей — этиленгликоля, 1,3-бутиленгликоля и 1,4-бутиленгликоля, а также пинакона,

б) катехолов — гидрохинона, резорцина и пирокатехина.

У этих веществ расстояние между гидроксильными группами и их взаимное расположение различны. Кроме того, для сравнения были исследованы спектры этиленхлоргидрина, гваякола, *о*- и *м*-нитрофенола, бензоина, молекулы которых отличаются от вышеуказанных тем, что в них одна из гидроксильных групп заменена на другой атом или группу атомов. Измерения велись в области основного тона (3200—3600 $см^{-1}$) и первого обертона (6200—7100 $см^{-1}$) колебания группы О—Н. Указанные вещества исследовались в двух видах: в чистом (100%) жидком или твердом и в виде слабых растворов (~0,1 %) в CCl_4. Спектры поглощения получались при различных температурах в пределах 20÷250°.

В спектрах чистых веществ в области основного тона и первого обертона наблюдается широкая полоса, соответствующая колебанию группы О — Н, возмущенному вследствие образования межмолекулярной водородной связи. Оказалось, что форма этих полос в области основного тона отличается от формы полос в области первого обертона. В области первого обертона у большинства исследованных веществ полоса имеет сложную структуру с двумя отчетливо выраженными максимумами, относительная интенсивность которых не одинакова у различных соединений. У гликолей эти максимумы имеют частоту $\nu'_1 \approx 6630$ $см^{-1}$ и $\nu'_2 \approx 6300$ $см^{-1}$, у катехолов $\nu'_1 \approx 6930$ $см^{-1}$ и $\nu'_2 \approx 6680$ $см^{-1}$. Кроме того, относительная интенсивность этих максимумов зависит от температуры: с повышением температуры интенсивность более длинноволнового максимума уменьшается, а интенсивность коротковолнового максимума увеличивается. При достаточно высоких температурах в спектре также наблюдается узкая полоса частоты $\nu_0 \approx 7100$ $см^{-1}$, принадлежащая невозмущенным колебаниям О — Н. Аналогичная картина наблюдалась нами и рядом других авторов также в спектрах спиртов и карбоновых кислот. В случае спиртов эти два максимума соответствуют двум максимумам $\nu_1 \approx 3500$ $см^{-1}$ и $\nu_2 \approx 3300$ $см^{-1}$, наблюдаемым в спектрах слабых растворов спиртов в CCl_4 в области основного тона.

В области же основного тона полоса возмущенного колебания группы О — Н у большинства исследованных веществ имеет лишь один максимум частоты $\nu_2 \approx 3300$ $см^{-1}$, соответствующий более длинноволновому максимуму полосы первого обертона. Лишь у резорцина, пирокатехина и гваякола полоса имеет два максимума. Для объяснения этих результатов предположено, во-первых, что в этих веществах существуют два различных вида межмолекулярных взаимодействий, отличающихся вели-

чиной возмущения колебания O — H и, следовательно, энергией связи; во-вторых, что относительная величина молекулярных коэффициентов поглощения этих возмущенных колебаний одного и другого вида различна в области основного тона и первого обертона, что предполагает существенно различный характер этих двух видов взаимодействия. Также делается предположение, что взаимодействие, характеризующееся меньшим возмущением колебания O — H, обусловлено взаимодействием гидроксильной группы одной молекулы и атомом кислорода другой молекулы (собственно водородная связь). Взаимодействие же, характеризующееся большим возмущением и, следовательно, большей энергией связи, обусловлено одновременным взаимодействием двух гидроксильных групп различных молекул при некоторой, вполне определенной, взаимной ориентации этих групп (гидроксильная связь). Сделанные предположения позволяют удовлетворительно объяснить все наблюдающиеся нами экспериментальные факты, относящиеся к межмолекулярному взаимодействию молекул, содержащих одну или две гидроксильные группы.

В спектрах разбавленных растворов гликолей, пинакона и пирокатехина в CCl_4 как в области основного тона, так и в области первого обертона наблюдаются две сравнительно узкие полосы поглощения группы O — H изолированных молекул. Частота одной полосы у всех этих веществ приблизительно одинакова и равна $\nu \approx 7100$ см$^{-1}$, а частота другой смещенной полосы, ее ширина и интенсивность различны у различных веществ. Ширина смещенной полосы тем больше, чем больше величина смещения. Кроме того, относительная интенсивность этой полосы для данного вещества различна в области основного тона и области первого обертона; она больше в области основного тона.

Наличие в спектрах растворов двух полос колебания O — H указывает на существование в молекулах этих веществ двух конфигураций с различной взаимной ориентацией гидроксильных групп. При одной из этих конфигураций гидроксильные группы изолированы одна от другой, а при другой они взаимодействуют друг с другом, вызывая возмущение колебания группы O — H.

Существенно, что в группе гликолей величина возмущения колебания O — H возрастает вопреки ожиданию, по мере увеличения расстояния между гидроксильными группами по цепочке молекулы. Смещение полос у этиленгликоля равно $\sim$40 см$^{-1}$, у 1,3-бутиленгликоля $\sim$80 см$^{-1}$, у 1,4-бутиленгликоля $\sim$170 см$^{-1}$. Это дает основание предполагать, что благодаря возможности свободного вращения вокруг связей C — C и C — O одна из возможных конфигураций молекул 1,3- и 1,4-бутиленгликоля имеет такую форму, когда расстояние между гидроксильными группами мало и они взаимодействуют друг с другом. В случае 1,4-бутиленгликоля это означает, что молекула не имеет формы обычной зигзагообразной цепочки, а имеет форму кольца, замкнутого благодаря взаимодействию гидроксильных групп, находящихся на концах молекулы.

В случае катехолов лишь в спектре растворов пирокатехина наблюдаются две полосы, а в спектрах резорцина и гидрохинона наблюдается одна полоса. Это свидетельствует о том, что взаимодействие гидроксильных групп осуществляется только в ортоположении, что и следовало ожидать.

Оптическая лаборатория
им. Г. С. Ландсберга
Физического института им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. И. СТЕХАНОВ

СТРУКТУРА ПОЛОСЫ ОН-КОЛЕБАНИЙ В СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ

Вопрос о виде полосы ОН-колебаний в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах кристаллов в настоящее время еще мало исследован. Существующие экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев в спектрах кристаллов, в области колебания группы ОН, наблюдается размытая полоса протяженностью в несколько сот обратных сантиметров. У некоторых кристаллов, содержащих кристаллизационную воду, иногда на фоне полосы ОН можно отметить несколько широких слабых максимумов интенсивности [1—3].

В настоящей работе были предприняты тщательные исследования спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения более 20 кристаллов при комнатной и низкой температурах, с целью изучить распределение интенсивности в полосе ОН в спектрах различных кристаллов, которое имеет очень важное значение для изучения водородной связи.

В результате этих исследований было обнаружено, что валентное колебание группы ОН проявляется в спектрах всех исследованных кристаллов в виде очень широкой полосы, имеющей сложную структуру. При низких температурах структура полосы обнаруживается особенно отчетливо. На месте широкой полосы ОН в этом случае наблюдаются отдельные, гораздо более узкие полоски и резкие линии.

Обращают на себя внимание некоторые характерные особенности дискретной структуры полосы ОН. Прежде всего, в некоторых кристаллах, наряду с интенсивными линиями в полосе, обнаруживается еще целый набор очень слабых линий. Далее, у всех исследованных кристаллов интенсивные линии образуют дублеты или наблюдаются в виде отдельных линий; последние обычно лежат у коротковолнового края полосы ОН.

Так, при комнатной температуре в спектре рассеяния кристалла гипса [4] в области ОН-колебаний обнаруживается полоса шириною более 650 $см^{-1}$. Посередине полосы наблюдаются две интенсивные линии с частотами $\nu_1 = 3405$ и $\nu_2 = 3495$ $см^{-1}$ [3]. При охлаждении кристалла до температуры жидкого азота интенсивность полосы сильно уменьшается, и на остаточном слабом фоне проявляются, наряду с интенсивными линиями ν_1 и ν_2, еще шесть слабых, но резких линий, расположенных симметрично относительно линий ν_1 и ν_2. У сегнетовой соли налюдаются в спектре дублеты: 3280 — 3345 $см^{-1}$; 3405—3471 $см^{-1}$ и линия 3535 $см^{-1}$.

Два дублета и одиночная линия проявляются также и в спектре дигидрофосфата натрия: 3263—3322 $см^{-1}$, 3396—3453 $см^{-1}$ и 3559 $см^{-1}$.

Наиболее вероятной причиной, вызывающей дублетную структуру полосы, является, по нашему мнению, туннельный эффект протона [5], который, по-видимому, может осуществляться в кристаллах, содержащих водородную связь. Существование слабых линий полосы объясняется взаимодействием внутримолекулярных колебаний с трансляционными межмолекулярными колебаниями молекулы воды в кристалле [4].

Цитированная литература

1. Nayar G. P. N., Proc. Ind. Acad. Sci., 8, 419 (1938).
2. Canals E., Peyrot P., Compt. Rend. Acad. Sci., 207, 224 (1938).
3. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 10, 509 (1946).
4. Стеханов А. И., Докл. АН СССР, 92, 281 (1953).
5. Стеханов А. И., Докл. АН СССР, 106, 433 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Н. РОДИОНОВ, Д. Н. ШИГОРИН, Т. В. ТАЛАЛАЕВА и К. А. КОЧЕШКОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ [ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ] ЛИТИЕВАЯ СВЯЗЬ

Исследование колебательных спектров литийорганических соединений типа R — Li и R — O — Li имеет существенное значение для установления строения этих соединений, выяснения природы межмолекулярного взаимодействия и особенно водородной связи.

В работах одного из нас [1—8] были исследованы некоторые типы систем с водородной A — H···B и металлоэлементной связью Э — Me···Э. Было показано [6—8], что в трехатомных системах без π-электронов A — H···B полосы валентных колебаний A — H··· мало смещены, слабо размыты, а интегральные интенсивности незначительно увеличены по сравнению со свободной группой. В этом случае энергия водородной связи E в основном определяется акцепторно-донорным E_a (Н. Д. Соколов) и в некоторой мере дипольным взаимодействием $E_д$, т. е. $E = E_a + E_д$.

Далее было установлено[1], что в трехатомных системах с π-электронами, в отличие от предыдущего случая, картина резко меняется: полосы валентных колебаний групп A—H··· резко смещены в сторону длинных волн и сильно размыты. В системах с π-электронами энергия водородной связи определяется уравнением $E = E_д + E_a + E_\pi$.

Появляется дополнительный член E_π, учитывающий участие электрона атома водорода в π-электронном взаимодействии системы.

В указанных работах особенности природы водородной связи в соединениях с π-электронами объясняются тем, что в ее образовании непосредственное участие принимает измененная p*-орбита атома водорода, взаимодействующего благодаря этому одновременно с π-электронами всех ближайших соседей и посредством последних, с π-электронами всей молекулы. Измененная p*-орбита атома водорода в молекуле осуществляется благодаря деформации его электронного облака в направлении, перпендикулярном к связи (σ→π-деформация). Величина энергии E_π в образовании водородной связи в молекулах типа трополона, ацетилацетона, α-оксиантрахинона и т. п. является определяющей. В случае металлоэлементной связи Э — Me···Э атомы металла Li, Mg, Al и др. либо уже имеют валентные электроны, находящиеся в *p*-состоянии, либо они могут появиться при небольшой затрате энергии. Благодаря этому участие *p*-орбиты атома металла в образовании связи Э — Me···Э должно осуществляться значительно легче, чем для атома водорода.

Исследование колебательных спектров внутрикомплексных соединений [2] показало справедливость указанных положений. Поэтому можно утверждать, что член E_π в уравнении для энергии металлоэлементной связи $E_{Me...э} = E_a + E_д + E_\pi$, определяющей участие *n*-электрона атома металла в π-электронном взаимодействии системы, является решающим. Очевидно, особая природа атома лития (малый радиус, сравнительно небольшой потенциал ионизации и большая возможность использовать *p*-орбиту), должна обуславливать более активное участие его электрона в образовании связи Э — Li···Э по сравнению с атомом водорода и другими металлами. Поэтому представляет исключительный интерес иссле-

дование литиевой связи —Li···Э в различных системах (с π-электронами и без них).

На основании изучения инфракрасных спектров соединений типа R — Li и R — O — Li нами обнаружено и исследовано явление образования межмолекулярной литиевой связи $-\overset{-\delta}{C} - \overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{C} - \overset{+\delta}{Li}\cdots$ и $-\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{O} - \overset{+\delta}{Li}\cdots$ Особо следует выделить исследование межмолекулярной литиевой связи $-\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{C}-$ вследствие того, что она может образовываться без участия акцепторно-донорного взаимодействия. Соединения для данного исследования были синтезированы и очищены по методам, разрабо-

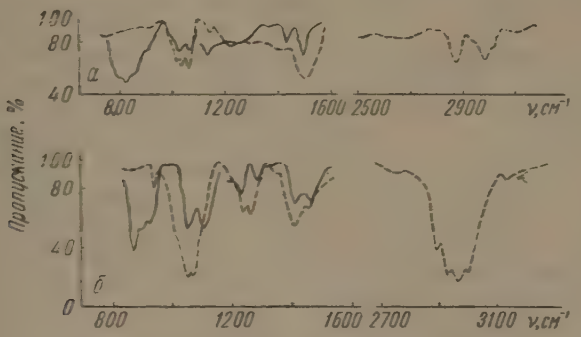


Рис. 1. Инфракрасные сектры: *а* — метиллития, *б* — этиллития. Сплошная линия — для кристаллов в вазелиновом масле, пунктирная — для паров

танным Кочешковым и его сотрудниками [9, 10]. Спектры были получены для паров, растворов и порошков в вазелиновом масле. Спектры исследованных соединений приведены на рис. 1 и 2.

В спектрах паров метиллития частоты 1052 $см^{-1}$ и 1092 $см^{-1}$, очевидно, соответствуют частотам ν_3 и ν_6, характеризующим свободную группу C— Li (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	ν_2 (a_1)	ν_5 (e)	ν_2 (a_1)	ν_5 (e)	ν_1 (a_1)	ν_4 (e)
CH_3Li	1052	1092	1383	1490	2875	2980

Исследование спектра порошка CH_3Li в вазелиновом масле показывает наличие новой размытой и весьма интенсивной полосы с частотой главного максимума ~ 820 $см^{-1}$. Последняя полоса нами относится к группам C— Li···, участвующим в образовании межмолекулярной литиевой связи. Аналогичная картина наблюдается в спектрах паров и кристаллов этиллития. В спектрах порошка C_2H_5Li в вазелиновом масле наблюдается широкая интенсивная полоса, имеющая сложную структуру и лежащая в области 882 ÷ 940 $см^{-1}$. Эта полоса совсем не наблюдается в парах и поэтому может быть отнесена к валентным колебаниям групп C — Li···, участвующим в образовании межмолекулярной литиевой связи. Относительная интенсивность полосы 1052 $см^{-1}$ в парах значительно увеличена по сравнению с ее интенсивностью в кристаллах. Все это дает основание отнести эту полосу к валентным колебаниям свободных групп C — Li. Справед-

ливость такого отнесения указанных полос подтверждают исследования спектров растворов этиллития в гексане и бензоле.

В спектрах свежеприготовленных растворов этиллития в бензоле свободных групп C — Li с частотой 1050 $см^{-1}$ имеет малую интенсивность, в то время как полосы 875 и 926 $см^{-1}$, относимые нами к группам C — Li··· различных форм ассоциации, очень интенсивны. Это указывает на то, что в таких растворах бензола почти все молекулы ассоциированы с образованием двух типов ассоциатов (возможно, димера и гексамера). При разведении относительная интенсивность полосы 926 $см^{-1}$ снижается, полосы 1050 $см^{-1}$ — растет, а полосы 875 $см^{-1}$ остается практически постоянной. В спектрах выдержанных, а также нагретых до 70° свежеприготовленных растворов C_2H_5Li в бензоле также наблюдается изменение интенсивности указанных полос. (рис. 2, *а*) Можно предполагать, что полоса 875 $см^{-1}$ относится к группе C — Li··· в димерах, а полоса с частотой 926 $см^{-1}$ — к группе C— Li... в гексамерах. Исследование спектров C_2H_5Li в гексане показывает, что доля молекул, не принимающих участия в ассоциации, больше, чем доля ассоциированных молекул и последняя резко падает с разведением.

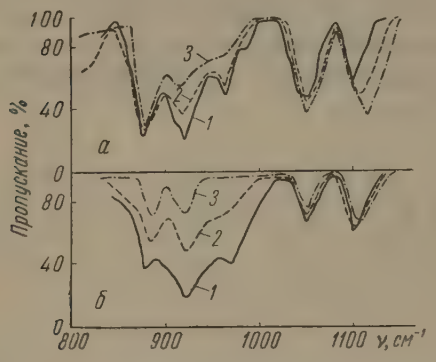


Рис. 2. Инфракрасные спектры растворов этиллития в бензоле: *а* — раствор этиллития в бензоле (0,9 N) при разных температурах: 22° (*1*), 48° (*2*), 79°(*3*); *б* — раствор этиллития в бензоле при разных концентрациях: *1* — 0,8 N, *2* — 0,4 N, *3*— 0,2 N

Аналогичным образом ведет себя додециллитий в гексане. В спектрах этих растворов с увеличением разведения относительная интенсивность полосы с частотой 927 $см^{-1}$, отвечающей группам C—Li··, падает, а относительная интенсивность полосы 1052 $см^{-1}$, отнесенная нами к свободным группам C — Li, растет. Таким образом, молекулы ассоциированы различно в кристаллах (цепи) и растворах (циклы). Степень и характер ассоциации в растворах сильно зависят от природы растворителя.

Криоскопические данные [12, 13] согласуются с нашими результатами. Из наших данных следует, что дипольный момент C_2H_5Li, измеренный в разбавленных растворах гексана, должен приближаться к дипольному моменту свободной молекулы. Данные В. Н. Васильевой подтверждают этот вывод ($\mu = 1{,}1$ Д). Вопрос о характере циклов, образующихся в растворах, будет рассмотрен в другой работе. Нами также обнаружены для C_2H_5Li частоты, лежащие в области 2756—2805 $см^{-1}$, которые предположительно можно отнести к группам CH_2, атом углерода которых участвует в образовании межмолекулярной литиевой связи. Расчет энергии связи C — Li по частоте 1050 $см^{-1}$ при использовании модели гармонического осциллятора (и кривой зависимости: энергия связи — упругая постоянная) дает приблизительную величину, равную 65 ккал. Таким образом, сопоставление спектров паров, растворов и порошков в вазелиновом масле, а также анализ форм колебаний молекул позволяют определить частоты валентных колебаний групп C — Li, свободных и участвующих в образовании литиевой связи (табл. 2)

Отнесение частот C — Li, данное в работе [14], не может быть признано правильным. На основании изучения инфракрасных спектров соединений типа R — Li и R — O — Li нами было обнаружено явление образования межмолекулярной литиевой связи $-\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{C}-$ и $-\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{O}-$. Межмолекулярная литиевая связь $-\overset{-\delta}{C}\cdots\overset{+\delta}{Li}-$ прочна $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = 12-19\%\right)$,

Таблица 2

Соединение	$\nu_{C-Li(O-Li)}$ своб., $см^{-1}$	$\nu_{C-Li\cdots(O-Li\cdots)}$ ассоц., $см^{-1}$	$\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$, %
CH_3Li пары	1052 ср	—	—
CH_3Li кристалл	1060 ср	820 с ш	19
C_2H_5Li пары	1061 с	—	—
C_2H_5Li кристалл	1056 с	882 с ш	16
C_2H_5Li + бензол (0,8 N)	1050 сл	918 с ш 875 ср	12
C_2H_5Li + бензол (0,1 N)	1050 ср	920 ср 875 ср	12
C_2H_5Li + гексан (1 N)	1052 с	915 ср	13
C_2H_5Li + гексан (0,27 N)	1058 ср	—	—
C_6H_5Li пары	1029 ср 1045 ср	— —	— —
C_6H_5Li кристалл	1039 с	838 с ш	19
$C_{12}H_{25}Li$ + гексан (0,53 N)	1052 ср	927 с ш	12
$C_{12}H_{25}Li$ + гексан (0,13 N)	1058 с	930 сл	13
p-$CH_3C_6H_4Li$ (кристалл)	987 ср	833 с ш	15
α-$C_{10}H_7Li$ (кристалл)	940 ср	828 с ш	12
CH_3OLi (кристалл)	~1430 с	840 с ш	35

Примечание: Интенсивность полос: с — сильная, сл — слабая, ср — средняя, ш — широкая.

несмотря на то, что она образуется без участия акцепторно-донорного взаимодействия. Еще более прочной является связь $\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{O}-$.

Нами уже было отмечено, что связь $-\overset{+\delta}{Li}\cdots\overset{-\delta}{C}-$ образуется без участия акцепторно-донорного взаимодействия. В связи с этим возникает вопрос о природе этой связи. Известно, что электростатистическое взаимодействие не может полностью объяснить образования и свойств такого рода межмолекулярных связей. Объяснение этому явлению очевидно нужно искать в особой природе атома лития, что было отмечено выше. Может быть, в рассматриваемом случае природа литиевой связи в основном определяется непосредственным взаимодействием электрона атома лития, находящегося в *p*-состоянии со «свободной долей электронной плотности» атома углерода, а также частично дипольным взаимодействием.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Шигорин Д. Н., Ж. физ. химии, **27**, 554 (1953).
2. Шигорин Д. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **17**, 596 (1953).
3. Шигорин Д. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **6**, 723 (1954).
4. Шигорин Д. Н. Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, **100**, 323 (1955).
5. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, **100**, 745 (1955).
6. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Ж. физ. химии, **29**, 1958 (1955).
7. Шигорин Д. Н., Шемякин М. М., Щукина Л. А., Колосов М. Н., Менделевич Ф. А., Докл. АН СССР, **108**, 672 (1956).
8. Шигорин Д. Н., Материалы X Всес. совещания по спектроскопии, **1**, 205. Изд. Львовск. гос. ун-та 1957.
9. Талалаева Т. В., Кочешков К. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. **1**, 126 (1953).
10. Талалаева Т. В., Кочешков К. А., Ж. общ. химии, **23**, 392 (1953).
11. Ziegler K., Nagel K., Z. anorgan und allgem. Chemie, **282**, 345 (1955).
12. Hein F., Schramm H., Z. phys. Chemie, **151**, 234 (1934).
13. Пиотровский К. Б., Ранина М. П., Докл. АН СССР, **115**, 4 (1957).
14. Brown T., Rogers M., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 8, 1859 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. И. НОВАК

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Согласно рентгенографическим, дилатометрическим и спектроскопическим исследованиям полиэтилен является кристаллизующимся полимером [1]. Количество кристаллической фазы в нем колеблется от 40 до 80% в зависимости от технологии изготовления. Орторомбическая решетка кристалла полиэтилена имеет следующие постоянные: $a = 7{,}42$ Å, $b = 4{,}93$ Å, $c = 2{,}534$ Å [2].

Из рентгенографических данных Банна и Алкока [2] известно, что при увеличении температуры от 18 до 100° постоянная решетки его a увеличивается от 7,42 до 7,65 Å, постоянные b и c при этом не изменяются.

Как показали электронографические исследования В. А. Каргина с сотрудниками [3], при растяжении полиэтилена на 500% наблюдается увеличение постоянной решетки a от 7,47 до 7,56 Å.

Изменения постоянных кристаллической решетки полиэтилена под влиянием тех или иных фазических воздействий приводят к изменению взаимодействий между соседними молекулами. Последнее обстоятельство должно проявляться на тех частотах инфракрасного спектра полиэтилена, которые связаны с кристаллической решеткой. Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры, растяжения и закалки на инфракрасные спектры поглощения полиэтилена. Кроме того, исследовались инфракрасные спектры дицетила $C_{32}H_{66}$, структура кристаллической решетки которого подобна полиэтилену.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов измерений

Изучение инфракрасных спектров поглощения полиэтилена и дицетила производилось при помощи спектрометров ИКС-1 и ВИКС-М3. Применялись призмы из флюорита и каменной соли. Техника изучения спектров описана нами ранее [4].

Обратимся к экспериментальным результатам исследований. В спектре полиэтилена наблюдаются две полосы — 1464 и 1473 $см^{-1}$. Из них полоса вблизи 1460 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям CH_2-групп [5]. При изменении температуры от 20 до 120° интенсивность полосы 1473 $см^{-1}$ быстро уменьшается, и в точке плавления 120° она полностью исчезает. При этом интенсивность полосы 1464 $см^{-1}$ уменьшается незначительно. Кроме того, с повышением температуры частота 1473 $см^{-1}$ несколько снижается и при 90° становится равной 1471,2 $см^{-1}$. При понижении температуры от 0 до —175° максимумы упомянутых полос полиэтилена принимают значения 1462,4 и 1474,8 $см^{-1}$ соответственно. Таким образом при изменении температуры от —175° до +90° величина расщепления дублета уменьшается от 12,4 до 7 $см^{-1}$.

При растяжении полиэтилена на 500% его спектр меняется следующим образом: частоты 1464, 1473, а также 720 и 730 $см^{-1}$ смещаются, принимая значения 1465,6, 1470,8, 720 и 728 $см^{-1}$. Таким образом, величины расщепления дублетов в области 7 и 14 μ при растяжении полиэтилена

изменяются от 9 до 5 $см^{-1}$ и от 10 до 8 $см^{-1}$ соответственно. Полосы поглощения полиэтилена 720 $см^{-1}$ относятся к качательным колебаниям CH_2 групп, перпендикулярным к оси цепочки [6].

При быстром охлаждении полиэтилена от 150° до —196° частоты 1464 и 1473 $см^{-1}$ принимают значение 1464 и 1471 $см^{-1}$ соответственно. В спектре кристаллического дицетила вблизи 7 μ наблюдаются частоты 1464 и 1473 $см^{-1}$. В спектре жидкого дицетила имеется только одна полоса 1464 $см^{-1}$. При охлаждении дицетила от 20° до —150° частоты 1464 и 1473 $см^{-1}$ несколько меняются, принимая значения 1462 и 1473 $см^{-1}$. Таким образом охлаждение дицетила от 20° до —150° вызывает увеличение расщепления дублета у 7 μ от 9 до 11 $см^{-1}$. Дублетная структура полос поглощения вблизи 14 μ в ряде кристаллических высокомолекулярных парафинов от $C_{18}H_{38}$ до $C_{54}H_{110}$ наблюдалась Сезерлендом и Стейном [7]. В жидком состоянии эти вещества имеют одну полосу около 720 $см^{-1}$. Криммом [8] было показано также, что полосы поглощения твердого нормального парафина $C_{36}H_{74}$ вблизи 1460 $см^{-1}$ и 720 $см^{-1}$ имеют дублетную структуру. Кроме того, полосы 720 и 730 $см^{-1}$ оказались поляризованными вдоль кристаллографических осей *b* и соответственно *a*. Низко- и высокочастотная компоненты дублета у 1460 $см^{-1}$ также поляризованы вдоль осей *b* и *a*.

Из всех приведенных экспериментальных фактов можно сделать вывод, что дублетная структура полиэтилена и высокомолекулярных парафинов вблизи 7 и 14 μ несомненно связана с кристаллической решеткой. Иными словами, расщепление частот полиэтилена и парафинов, по-видимому, может быть объяснено согласно теории А. С. Давыдова межмолекулярным резонансным взаимодействием колебаний в кристаллической решетке [9].

Из теории Давыдова следует, что число расщепленных компонент равно числу молекул в элементарной ячейке. Согласно рентгенографическим исследованиям Банна [10] и Мюллера [10] в элементарных ячейках полиэтилена и высокомолекулярных парафинов содержится по две молекулы, что соответствует дублетной структуре их полос поглощения у 7 и 14 μ. Поляризация компонент дублета у 14 и 7 μ парафина $C_{36}H_{74}$ вдоль соответствующих кристаллографических осей также находится в хорошем согласии с теорией Давыдова.

Если принять, что образование дублетной структуры полос поглощения полиэтилена и парафинов связано с резонансным взаимодействием соседних молекул в кристаллической решетке, то, как нам представляется, расщепление дублетов будет тем больше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие.

Выше указывалось, что при повышении температуры полиэтилена от 20 до 90° расщепление дублета у 7 μ уменьшается. Это можно объяснить тем, что при нагревании полиэтилена постоянная решетки *a* [2] увеличивается и, следовательно, ослабляется взаимодействие между соседними CH_2-группами. Последнее обстоятельство приводит к уменьшению расщепления дублета у 7 μ. Увеличение расщепления дублета полиэтилена при понижении температуры от 20° до —175° также связано с уменьшением постоянных решетки.

Уменьшение расщепления дублетов полиэтилена у 7 и 14 μ при растяжении также может быть объяснено ослаблением взаимодействия между соседними CH_2-группами вследствие увеличения постоянной кристаллической решетки *a*. Интересно отметить, что постоянные кристаллической решетки некоторых высокомолекулярных парафинов при прохождении через точку перехода увеличиваются на 5—10% [11]. Это обстоятельство, как показано в работе Сезерленда и Стейна [12], существенным образом сказывается на их спектрах.

В спектрах ряда парафинов от $C_{19}H_{40}$ до $C_{54}H_{110}$ при температуре выше точки перехода на 0,5° наблюдается одна полоса 720 $см^{-1}$, тогда как ниже ее имеются две частоты—720 и 730 $см^{-1}$.

Резюмируя результаты исследований инфракрасных спектров поглощения полиэтилена, можно сделать вывод, что дублетная структура полос поглощения у 7 и 14 μ может быть объяснена, согласно теории Давыдова, резонансным взаимодействием колебаний CH_2-групп соседних молекул в кристаллической решетке. При этом величина расщепления дублетов коррелируется с постоянной кристаллической решетки *a*.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Krimm S., Tobolsky A., J. Pol. Sci., 7,57 (1951); Hunter E., Oakes W. G., Trans. Faraday Soc., 41, 49 (1945); Никитин В. Н., Покровский Е. И., Докл. АН СССР, 95, 109 (1954); Richards R. B., J. Appl. Chem., 1, 370 (1951).
2. Bunn C. W., Alcock T. C., Trans. Faraday Soc., 41, 317 (1945).
3. Каргин В. А., Рылов Е., Карпов В. Л., Ж. физ. химии, 27, 572 (1953).
4. Новак И. И., Ж. техн. физ., 24, 19 (1954); Оптика и спектроскопия, 2, 62 (1957).
5. Brown J. K., Sheppard N., Simpson D. M., Discus Faraday Soc. № 9, 261 (1950); Thompson H. W.; Torkington P., Trans. Faraday Soc., 41, 184 (1945).
6. Sheppard N., Sutherland G. B. B. M., Nature, 159, 739 (1947); Sutherland G. B. B. M., Jones A. V., Nature, 160, 567 (1947).
7. Stein R. S., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys., 21, 370 (1953).
8. Krimm S., J. Chem. Phys., 22, 567 (1954).
9. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Изд. АН УССР. Ин-т физики, 1951.
10. Bunn C. W., Trans Faraday Soc., 35, 482 (1939); Müller, Proc. Roy. Soc. A, 120, 437 (1938).
11. Sayer W. F. Paterson R. F., Keays J. L., J. Amer. Chem. Soc., 66, 179 (1944); Müller A., Proc. Roy. Soc. A, 138, 514 (1932).
12. Stein R. S., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys., 22, 1993 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. П. ЛИСИЦА и В. Н. МАЛИНКО

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Введение

Для выяснения факторов, влияющих на интенсивность, полуширину, форму и структуру колебательных полос, первостепенное значение имеют температурные исследования и измерения, выполненные для различных агрегатных состояний при близких температурах. Такие исследования проведены нами на отдельных полосах поглощения четыреххлористого углерода. Спектр последнего в настоящее время достаточно хорошо изучен, и большинство частот надежно идентифицировано [1,2].

Для количественных измерений в области весьма интенсивного поглощения мы использовали разработанную ранее методику [3]. Чтобы осуществить измерения при температурах выше комнатной, необходимо было подобрать термостойкие герметизирующие уплотнения для кювет, не растворимые в CCl_4 и не вступающие в химическую связь с ним. Эта задача оказалась довольно трудной. Из большого числа испытанных клеев и замазок наиболее подходящими в температурном интервале $-25° \div +70°$ оказались — тальк с жидким стеклом в качестве заполнителя [4] и замазка, составленная из равных частей окиси цинка, окиси марганца и мела, разведенных в жидком стекле [5]. Температурный градиент вдоль кюветы, закрепленной в центральной части цилиндрической печки, не превышал 1°. Контроль температуры осуществлялся посредством термопары медь — константан. В температурном интервале $-22{,}6° \div +22°$ печка заменялась специальным криостатом, рассчитанным для работы с жидким воздухом и различными охлаждающими смесями. И в этом случае градиент температуры вдоль исследуемого слоя не превышал 1°.

Ошибка в определении коэффициента поглощения K в большинстве случаев не превышала 7—10%. Лишь в области основного колебания ν_3 для жидкого CCl_4 она могла увеличиться до 15% за счет вполне допустимой систематической погрешности, появляющейся в результате определения эффективной толщины поглощающего слоя [3]. Во всех случаях, независимо от температуры и агрегатного состояния, измерение поглощения в данной полосе производилось при постоянной ширине щели. В учете аппаратурной функции спектрофотометра ИКС-6, на котором выполнялись все измерения, не было необходимости, так как при полуширине полосы, не менее чем в три раза превышающей спектральную ширину щели, и при условии, что эта полоса может быть аппроксимирована кривой Гаусса или треугольной функцией, искажающее влияние прибора как на интегральную интенсивность, так и на полуширину, не превышает 1—2% от измеряемой величины [6]. Эти условия были выполнены для всех исследованных нами полос. Правильность результатов работы [6] была подтверждена путем сравнения основных характеристик полосы поглощения ν_3 парообразного CCl_4, полученных при различной ширине щели *.

* Все обозначения в настоящей работе аналогичны обозначениям, принятым в работе [2].

1. Влияние температуры

Температурным исследованиям прежде всего была подвергнута очень интенсивная двойная полоса, один компонент которой ($\nu = 784$ см$^{-1}$) соответствует основному, трижды вырожденному колебанию ν_3, а второй

Таблица 1

Влияние температуры на основной Ферми-резонансный дублет CCl_4 в жидкой фазе

$T°$, К	$\nu_1 + \nu_4$ (762 см$^{-1}$)			ν_3 (784 см$^{-1}$),		
	$\int K_\nu d\nu \cdot 10^{-4}$, см$^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$	Г, см$^{-1}$	$\int K_\nu d\nu \cdot 10^{-4}$, см$^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$	Г, см$^{-1}$
298	34	190	18	50	230	22
323	32	178	18	48	210	23
343	31	170	19	48	200	22

($\nu = 762$ см$^{-1}$) — составному колебанию $\nu_1 + \nu_4$. Вследствие резонанса Ферми полоса этого колебания достигает интенсивности, сравнимой с интенсивностью полосы основного колебания ν_3.

Исследования показали (табл. 1 и рис. 1), что при изменении температуры от 298 до 343° К интегральные интенсивности обоих компонентов изменяются мало, причем интенсивность составной полосы* $\nu_1 + \nu_4$ уменьшается в такой же степени, как и интенсивность основной полосы ν_3. Полученные данные позволяют сделать вывод о неизменности полуширины обоих компонентов дублета в указанном температурном интервале.

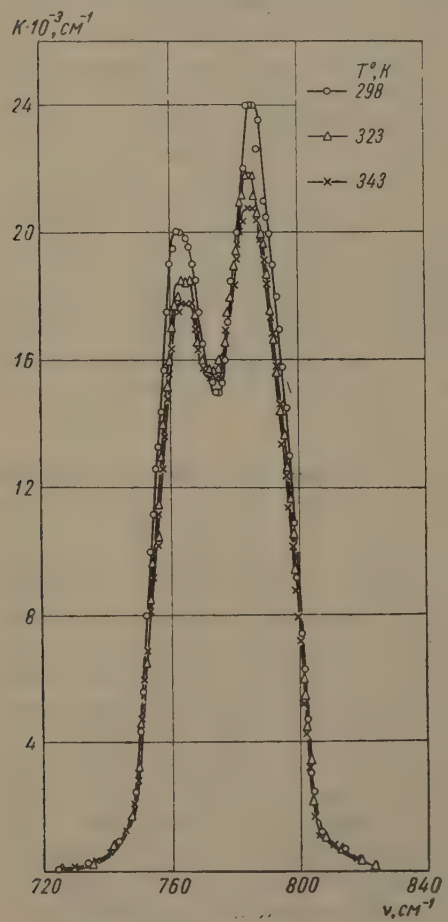


Рис. 1. Влияние температуры на дублет $\nu_1 + \nu_4$; ν_3

Из нескольких десятков составных полос для температурных исследований были выбраны два изолированных дублета, состоящих из компонентов, между которыми осуществляется резонанс Ферми. Разделение** дублетов на составные части не представляло особого труда, если предположить симметричную форму для обоих компонентов. Результаты измерений для одного из дублетов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Легко видеть, что в этом случае наблюдается уменьшение интегрального поглощения при повышении температуры, однако теперь оно значительно больше: увеличение T от 251 до 333° К, т. е. на 80°, приводит к уменьшению

* Здесь и ниже под составными полосами следует понимать полосы поглощения, соответствующие составным тонам.

** Разделение осуществлялось обычным графическим путем.

Таблица 2

Влияние температуры на составные полосы поглощения жидкого CCl_4

$T°$, K	$\int K_\nu d\nu$, $см^{-2}$	Первый раздельный дублет					Второй раздельный дублет					
		$\nu_3+\nu_3$(1006 $см^{-1}$)		$\nu_2+(\nu_1+\nu_4)$ ($см^{-1}$)			$\nu_1+\nu_3$ (1249 $см^{-1}$)			$\nu_1+(\nu_1+\nu_4)$ (1216 $см^{-1}$)		
		K, $см^{-1}$	Г, $см^{-1}$	$\int K_\nu d\nu$, $см^{-2}$	K, $см^{-1}$	Г*, $см^{-1}$	$\int K_\nu d\nu$, $см^{-2}$	K**, $см^{-1}$,	Г, $см^{-1}$	$\int K_\nu d\nu$, $см^{-2}$	K, $см^{-1}$	Г, $см^{-1}$
251	1040	32	26	920	30	23	1080	32	23	1020	26	31
269	950	29	26	840	26	24	970	28	25	900	22	33
293	770	27	26	770	23	24	860	26	24	760	20	32
313	800	26	27	700	22	24	700	22	25	610	17	33
333	600	19	27	550	17	23	640	21	25	500	14	33

* Полуширина.
** Поглощение в максимуме.

$\int K_\nu d\nu$ почти вдвое. Таким образом, составные полосы значительно сильнее подвержены воздействию температуры.

Отметим особо, что длинноволновый компонент каждого из двух рассматриваемых дублетов претерпевает те же количественные изменения,

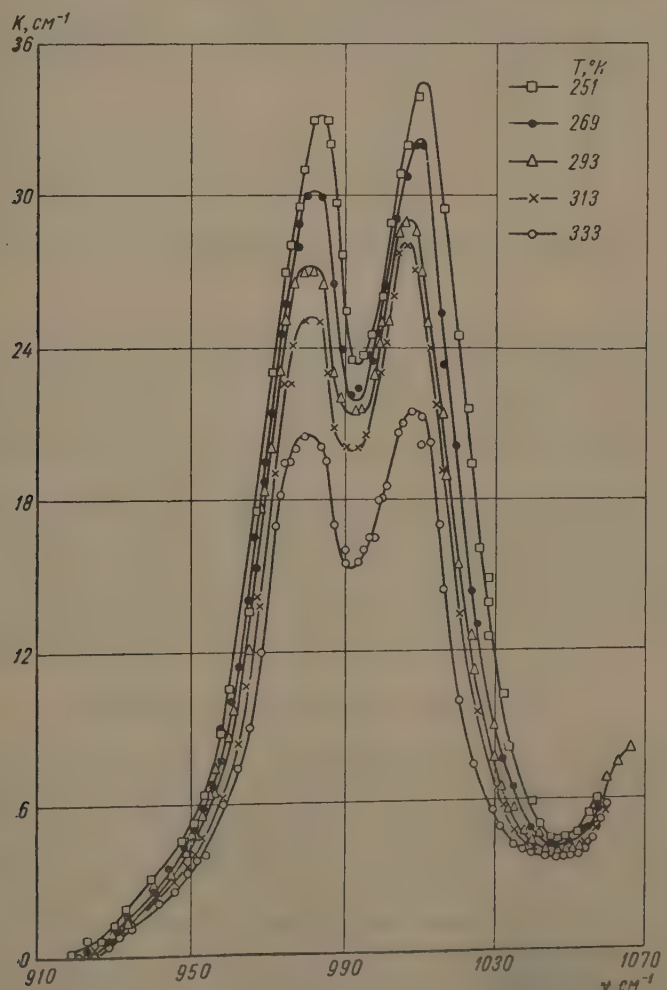


Рис. 2. Температурные изменения составных полос $\nu_2 + (\nu_1 + \nu_4)$ и $\nu_2 + \nu_3$

что и коротковолновый, хотя в обоих случаях первый представляет собой составную полосу более высокого порядка, чем второй, и для них можно ожидать более существенные температурные зависимости. По-видимому, наблюдаемые явления связаны с резонансом Ферми. Чтобы сделать это утверждение более убедительным, необходимо предпринять температурные исследования полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_4$ для газообразного CCl_4.

Измерения показали, что полуширина полос составного дублета практически остается неизменной при повышении температуры.

На рис. 3 показаны кривые изменения $\int K_\nu d\nu$ с изменением T для рассмотренных выше дублетов. К сожалению, узкий температурный интервал не позволяет получить эмпирический закон $\int K_\nu d\nu = f(T)$.

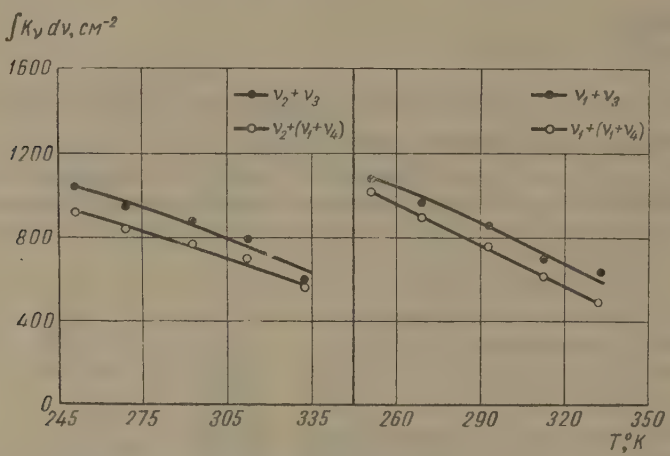


Рис. 3. Изменение интегральных интенсивностей составных полос при изменении температуры

В этом интервале можно отметить приблизительно линейный характер уменьшения интегрального поглощения с ростом температуры. Для обоих дублетов скорость этого уменьшения примерно одинакова. Подобный ход температурной зависимости интенсивностей инфракрасных полос поглощения получен также в работе [7] для четырех полос циклогексана.

Имеющихся данных совершенно недостаточно для объяснения температурной зависимости интенсивностей инфракрасных полос поглощения и тем более для построения согласующейся с опытом теории. Можно лишь констатировать факт, что в нашем случае повышение температуры вызывает уменьшение матричных элементов переходов, величина которых зависит не только от конкретной молекулы, но и от ее окружения.

2. Влияние агрегатного состояния

В предыдущей работе [2] нами был описан спектр CCl_4, полученный в интервале частот 470÷12 500 $см^{-1}$ при комнатной температуре. В области основного колебания ν_3, его первого обертона и составного тона $\nu_1 + \nu_4$ измерения проведены для двух агрегатных состояний — жидкости и пара. При переходе жидкость — пар отмечалось существенное уменьшение интенсивностей, изменение полуширины полос и резкое ослабление резонансного взаимодействия между колебаниями $\nu_1 + \nu_4$ и ν_3, выразившееся в значительном уменьшении интенсивности первого из них. В дальнейшем нами предприняты дополнительные исследования по выяснению влияния агрегатного состояния на интенсивности составных полос погло-

щения. Измерения выполнены при комнатной температуре для колебаний, результаты температурных исследований которых описаны выше.

Подсчет интегральных интенсивностей показал, что при переходе жидкость — пар для длинноволновых компонентов каждого дублета $\int K_\nu d_\nu$ падает почти вдвое. В случае коротковолновых компонентов, и прежде всего для полосы $\nu_1 + \nu_3$, это уменьшение незначительно. Первый результат можно объяснить существенным ослабеванием резонансного взаимодействия составных колебаний при переходе от жидкого к парообразному состоянию. Как и в случае колебаний $\nu_1 + \nu_4$ и ν_3, ослабевание резонанса приводит к более сильному падению интенсивности сравнительно слабого компонента. Характерно, что при рассматриваемом фазовом переходе полуширина каждого компонента практически не меняется, хотя максимум длинноволнового приобретает изотопическую структуру, расщепляясь на 2—3 составляющих.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Schaefer K., Kern R., Z. Phys., 74, 609 (1932).
2. Лисица М. П., Малинко В. Н., Оптика и спектроскопия, 4, 455 (1958).
3. Лисица М. П., Малинко В. Н., ПТЭ, 3, 52 (1957).
4. Стронг Д., Техника физического эксперимента.—Лениздат, 1948.
5. Справочник химика, т. III.— Госхимиздат, 1951.
6. Willis J. B., Austral. J. Scient. Res. Ser. A., Phys. Science, 4, 172 (1951).
7. Slowinski E. J., Claver G. C., J. Opt. Soc. America, 45, 396 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. В. ДЕМИДЕНКОВА и Л. Д. ЩЕРБА

ИЗМЕНЕНИЕ В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ АММИАКА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ГАЗООБРАЗНОГО В ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию инфракрасного спектра жидкого аммиака и раствора аммиака в четыреххлористом углероде.

Жидкий аммиак, являясь прекрасным растворителем не только для органических соединений, но и для неорганических солей и металлов, находит широкое применение в химии при проведении множества реакций. В связи с этим представляют значительный интерес данные, касающиеся строения жидкого аммиака и, в частности, его колебательный спектр.

Изучение инфракрасного спектра жидкого аммиака представляет интерес также и в связи с более общим вопросом об изменениях, происходящих в спектре вещества при переходе из газообразного состояния в конденсированное. Такие наблюдения удобнее всего производить на простых молекулах, к которым относится и молекула аммиака.

Инфракрасный спектр жидкого аммиака подробно до сих пор не исследовался. В работе Шатенштейна, Шигорина, Израилевич и Астафьева [1] были получены инфракрасные спектры в области около 3 μ растворов в жидком аммиаке целого ряда органических соединений. Данные, касающиеся валентных полос чистого аммиака, не точны из-за того, что использовалась слишком большая толщина поглощающего слоя. Инфракрасный спектр кристаллического аммиака был получен Хорнигом и Рединтом [2]. Спектр комбинационного рассеяния жидкого аммиака исследовался Дор [3] и Багавантамом [4], а за последнее время — Маршаном [5], Плинтом, Смоллом и Уелшем [6], Кинумаки и Аида [7].

Спектры снимались на спектрометре ИКС-11 с призмами из LiF и NaCl. Спектр жидкого аммиака получен в области 2÷15 μ при температуре —50°.

Спектр раствора аммиака в четыреххлористом углероде получен только в области валентных NH колебаний. Кювета, предназначенная для съемок спектров жидкого NH_3, представляла собой обычного типа низкотемпературную кювету в виде стеклянного разъемного дьюара, к внутренней трубке которого припаивалась при помощи сплава Вуда медная пластинка. На пластинке собиралась собственно кювета. Наибольшую трудность представлял подбор окон для кювет, так как щелочно-галоидные соли хорошо растворяются в жидком аммиаке. По той же причине невозможно было использовать наиболее удобные для низкотемпературных измерений окна из AgCl. Единственно пригодными оказались окна из KCl (растворимость KCl в жидком NH_3 составляет 1,45 $гл^{-1}$). Между окнами зажималась прокладка из тефлона толщиной 12 μ. Для герметизации торцы кюветы покрывались бакелитовым лаком. Газ поступал через пирексовую трубку, вмазанную в окно кюветы. Использованная толщина слоя (12 μ) оказалась слишком велика для наблюдения интенсивной полосы жидкого NH_3 при 1050 $см^{-1}$ (ν_2). Поэтому для получения ориентировочных данных о положении полосы использовался тонкий слой жидкого NH_3, сконденсированного непосредственно на пластинку из KCl.

Работа велась с синтетическим аммиаком, высушенным конденсацией над металлическим натрием.

На рис. 1 и 2 представлен инфракрасный спектр поглощения жидкого аммиака в области валентных и деформационных колебаний. В таблице приведены частоты наблюдаемых полос и их интерпретация, совпадающая с данной в работах [6, 7] для спектра комбинационного рассеяния. В более ранних работах [3, 4] по спектрам комбинационного рассеяния предлагалось другое отнесение для трех полос, наблюдающихся в области валентных колебаний. Багавантам [4] приписывал среднюю компоненту триплета симметричному колебанию молекулы NH_3, а две крайние —колебаниям димера, присутствующего в жидкости.

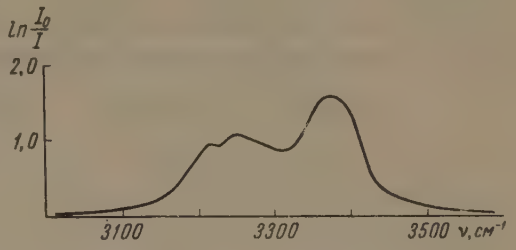


Рис. 1. Инфракрасный спектр жидкого NH_3

На рис. 3 изображен спектр раствора аммиака в четыреххлористом углероде в области валентных NH-колебаний.

Концентрация раствора составляла 0,3 моль $л^{-1}$. При такой малой концентрации маловероятно образование значительных количеств димеров. Тем не менее, наблюдающийся в жидкости триплет присутствует также и в растворе. Частоты полос включены в таблицу.

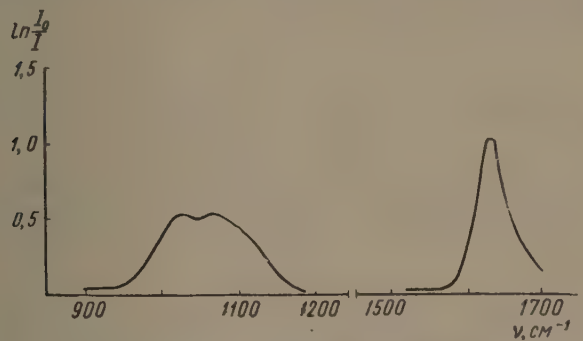


Рис. 2. Инфракрасный спектр жидкого NH_3

Таким образом, нет оснований приписывать полосы 3375 $см^{-1}$ и 3220 $см^{-1}$ в спектре жидкого аммиака колебаниям димера.

Переход аммиака из газообразного в конденсированное состояние сопровождается сильным изменением относительной интенсивности полос, соответствующих симметричному $\nu_1(A)$ и антисимметричному $\nu_3(E)$ валентным колебаниям. В инфракрасном спектре газа полоса ν_1 интенсивнее, чем ν_3. При растворении аммиака в четыреххлористом углероде, наоборот, ν_3 становится несколько интенсивнее, чем ν_1. И, наконец, при переходе к жидкому и кристаллическому [2] аммиаку интенсивность полосы ν_3 делается в несколько раз больше интенсивности полосы ν_1. Для жидкого

Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния аммиака (ν, $см^{-1}$)

Газ (Герцберг [8])	Инфракрасный спектр (данная работа)		Спектр комбинационного рассеяния жидкости (Кинумаки и Аида [7])	Отнесение частот
	раствор в CCl_4	жидкость		
3444 *	3421	3375	3384	ν_3 (E)
3337	3313	3285 **	3303	ν_1 (A)
3219	3237	3220	3212	$2\nu_4$
1627	2987,2?	1632	1624	ν_4 (E)
931,6—968,1		1035—1066	1054	ν_2 (A)

* Согласно Каммингу и Уелшу [9].

** Значение, полученное с помощью разделения перекрывающихся полос в предположении симметричности контуров.

NH_3 это можно видеть из рис. 1, если произвести разделение полос триплета. Такое сильное изменение относительной интенсивности полос, по-видимому, не вызвано непосредственно образованием водородной связи, так как наблюдается уже при растворении аммиака в четыреххлористом углероде.

В спектре газообразного аммиака полоса 950 $см^{-1}$ ν_2 (*A*) расщеплена на две компоненты (инверсионное расщепление), что связано с наличием двух положений равновесия атома азота по обе стороны от плоскости ато-

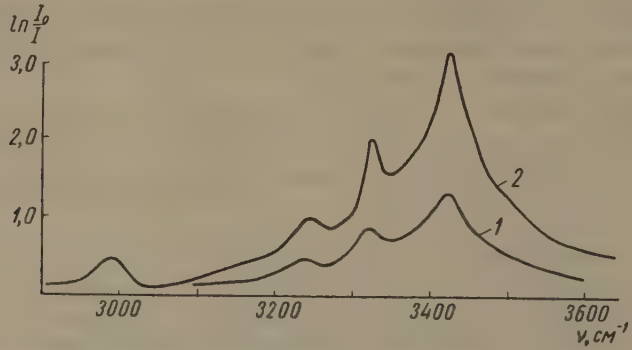


Рис. 3. Инфракрасный спектр раствора NH_3 в CCl_4. Толщина поглощающего слоя: *1*—1 см, *2* —2 см

мов водорода. Величина расщепления 36,5 $см^{-1}$. По-видимому, инверсионное расщепление сохраняется в жидком NH_3, так как полоса ν_2 изображенная на рис 2, состоит из двух компонент на расстоянии 30 $см^{-1}$.

Файф [10], исходя из предположения о взаимодействии одной NH-связи молекулы аммиака со свободной электронной парой другой, рассчитал энергию одной водородной связи в жидком NH_3 и получил значение 5,1 ккал/моль$^{-1}$.

На основе такого представления о водородной связи в аммиаке следует ожидать сильных изменений в спектре жидкости по сравнению со спектром газа, а именно: появления новой полосы, связанной с возмущенным NH-колебанием, и снятия вырождения вследствие неэквивалентности трех NH-связей. В действительности, однако, существенных изменений в инфракрасном спектре не наблюдено, за исключением сильного увеличения относительной интенсивности полосы ν_3, а также довольно значительных смещений полос (см. таблицу). Такой результат можно объяснить, если предположить, что все три NH-связи одной молекулы взаимодействуют со свободной парой другой. В этом случае все NH-связи остаются равноправными. Такое представление предполагает образование нелинейных водородных связей.

Гос. институт прикладной химии

Цитированная литература

1. Израилевич Е. А., Шигорин Д. Н., Астафьев И. В., Шатенштейн А. И., Докл. АН СССР, **111**, 617 (1956).
2. Reding F. P., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **19**, 594 (1951).
3. Daure P., Ann. Phys., **12**, 375 (1929).
4. Bhagavantam S., Ind. J. Phys., **5**, 54 (1930).
5. Marchand A., Compt. rend., Paris, **235**, 395 (1951).
6. Plint C. A., Small R. M. B., Welsh H. L., Canad. J. Phys., **32**, 653 (1954).
7. Kunumaki Susumu, Aida Kôyô, Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A6, 186—92 (1954),
8. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— ИИЛ, 1949.
9. Cumming C., Welsh H. L., J. Chem. Phys., **21**, 1119 (1953).
10. Fyfe N. S., J. Chem. Phys., **21**, 2 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Е. Н. ВАСЕНКО, А. П. ЧЕРНЯВСКАЯ и Н. В. ЧЕРНАЯ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Колебательный спектр раствора использован для исследования действия ионов на жидкость, структура которой обусловлена наличием межмолекулярных водородных связей. В качестве объекта исследования был выбран формамид, инфракрасный спектр которого достаточно хорошо изучен; кроме того, формамид сходен с водой по характеру межмолекулярных водородных связей, приводящих к образованию пространственной сеточной структуры, охватывающей всю жидкость.

Для предварительного исследования была выбрана полоса C—N формамида на том основании, что положение этой полосы заметно изменяется при образовании или разрыве водородных связей, в которых участвует как аминогруппа, так и карбонильная группа молекул формамида [1]. Эта полоса удобна также и потому, что она достаточно интенсивна и сравнительно удалена от других полос.

Был получен спектр поглощения насыщенного раствора азотнокислого калия в формамиде в области 1200÷1500 $см^{-1}$ на спектрометре ИКС-11 с призмой из каменной соли.

KNO_3 — одновалентный электролит, показавший наибольшее приближение к предельному закону Дебая и Гюккеля при определении коэффициента активности этого электролита в формамиде [2], поэтому было интересно выяснить влияние его ионов на спектр формамида. Действительно, при толщине слоя такой же, как и в случае чистого формамида, были обнаружены не вполне разрешенные полосы вблизи 1325, 1345 и 1365 $см^{-1}$. В чистом формамиде в этой области спектра наблюдается полоса C—N валентного колебания при 1309 $см^{-1}$ и C—H деформационного колебания при 1391 $см^{-1}$. Обнаруженные новые полосы могут быть отнесены как к C—N колебанию, возмущенному ионодипольным взаимодействием, превышающим по величине энергии межмолекулярную водородную связь N—H···O=C в жидком формамиде, так и к колебаниям аниона NO_3^-.

Для выяснения этого вопроса был получен спектр насыщенного раствора бромистого калия в формамиде в той же области спектра (1200—1500 $см^{-1}$). И в этом случае ясно видны новые полосы вблизи 1330 и 1350 $см^{-1}$, которые, следовательно, можно отнести только за счет поглощения формамида в присутствии ионов K^+ и Br^-, нарушающих его структуру в жидком состоянии.

Полученные нами для сравнения спектры поглощения насыщенных водных растворов тех же солей показали заметное поглощение в рассматриваемой области, не характерное для чистой воды (две полосы в случае бромистого калия). Происхождение этого поглощения нами выясняется, так же как и концентрационная зависимость спектров поглощения в уже исследованной области, а также и в области частот валентных колебаний связей N—H, C=O формамида и O—H воды.

Львовский политехнический институт

Цитированная литература

1. Васенко Е. Н., Сб. X Совещание по спектроскопии, ч. I.— Изд. Львовск. ун-та, Львов, 1957.
2. Васенко Е. Н., Ж. физ. химии, 23, 959 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Е. МОВСЕСЯН, М. И. КАБАЧНИК, С. Т. ИОФФЕ и К. В. ВАЦУРО

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕТО-ЦИС-ТРАНС-ЭНОЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Инфракрасные спектры кето-энольных соединений изучались в работах ряда авторов главным образом в области валентных колебаний C=C, C=O и O—H, т. е. ~3 μ и ~6 μ. В области ~6 μ в спектрах кето-энольных соединений наряду с полосами, принадлежащими кетонной форме, со стороны более длинных волн наблюдаются полосы, принадлежащие энольной форме. В более поздних работах при помощи лучшей аппаратуры, исследователям (Братоц, Хаджи, Розми [1], Ле Февр и Уелш [2]) удалось наблюдать в спектрах β-кетоэфиров отдельные максимумы поглощения C=O, принадлежащие карбонильной и карбоксильной группам, а также сложную двойную полосу в области валентного колебания двойной связи C=C. Из последних максимумов один относят к двойной связи, а другой к хелатированному и сопряженному карбонилу карбоксила [3].

Количественных измерений кето-энольного равновесия по инфракрасным спектрам поглощения сделано очень мало. Так, в [2] сопоставлена интенсивность полосы 1650 $см^{-1}$ ацетоуксусного эфира в разных растворителях с количеством энола, определенного химическим методом. Авторы получили плавную кривую, что, по их мнению, подтверждает правильность химических измерений. Кеньи Куратани [4], сравнивая относительные интенсивности энольных и кетонных полос ацетоуксусного эфира, находит, что количество энола в растворах гексана, диэтилового эфира и сероуглерода больше, чем в пиридине и метиловом спирте. Шигорин [5] оценивает количество энола в этиловых эфирах циклогексанонкарбоновой кислоты и циклопентанонкарбоновой кислоты по интенсивностям линий комбинационного рассеяния.

В настоящей работе сделана попытка выявить при помощи спектров инфракрасного поглощения цис-транс-энольную таутомерию в кето-энольных соединениях и оценить относительные количества стереоизомерных форм.

Были изучены спектры инфракрасного поглощения ацетоуксусного эфира, этиловых эфиров циклогексанон- и циклопентанонкарбоновых кислот, α-втор. бутилацетоуксусного эфира и формилфенилуксусного эфира. В качестве растворителей применялись хлороформ, бензол, толуол, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод и *н.* гексан.

В спектрах соединений с цис-фиксированными энолами (этиловый эфир циклогексанонкарбоновой кислоты и этиловый эфир циклопентанонкарбоновой кислоты) и ацетоуксусного эфира в области ~ 6 μ наблюдаются четыре полосы:

1) полоса колебания карбонила карбоксила кетонной формы;

2) полоса колебания карбонила кетонной формы;

3) полоса карбонила карбоксила, связанного внутримолекулярной водородной связью и сопряженного с этиленовой связью C = C, энольной формы;

4) полоса валентного колебания C = C энольной формы. Например, для раствора этилового эфира циклопентанонкарбоновой кислоты в гексане спектр (в области ~ 6 μ) представлен на рис. 1.

Мы сопоставили относительные интенсивности полос поглощения кетонных и энольных форм всех перечисленных выше веществ с найденными химическим методом константами равновесия ацетоуксусного эфира, который обычно принимается в качестве стандартного вещества.

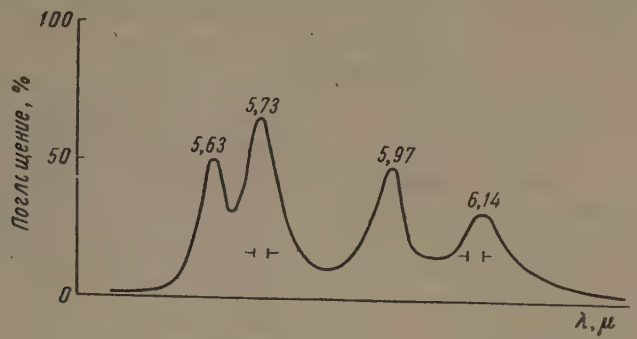


Рис. 1. Спектр поглощения раствора этилового эфира циклопентанонкарбоновой кислоты в гексане

При определении оптической плотности учитывалось поглощение в максимуме полосы. По нашим оценкам, ошибки определения отношения оптических плотностей двух полос не превышают 12%.

Легко видеть, что отношение оптических плотностей D'/D'' для энольной полосы 4 и кетонной полосы 2 дает константу равновесия K_T с точностью до множителя:

$$\frac{D'}{D''} = \frac{D_4}{D_2} = \frac{\varepsilon_4 \cdot C_4}{\varepsilon_2 \cdot C_2} = \frac{\varepsilon_4}{\varepsilon_2} K_T.$$

Поскольку величины ε зависят от растворителя, следовало предварительно выяснить, является ли функцией растворителя отношение $\varepsilon_4/\varepsilon_2$. Для этого был построен график (рис. 2), где по оси абсцисс отложены найденные химическим путем константы равновесия K ацетоуксусного эфира в различных растворителях, а по оси ординат — отношения D'/D'', равные D_4/D_2 в тех же растворителях. Как видно из рисунка, график представляет собой прямую линию. Отсюда следует, что отношения $\varepsilon_4/\varepsilon_2$ не зависят от растворителя.

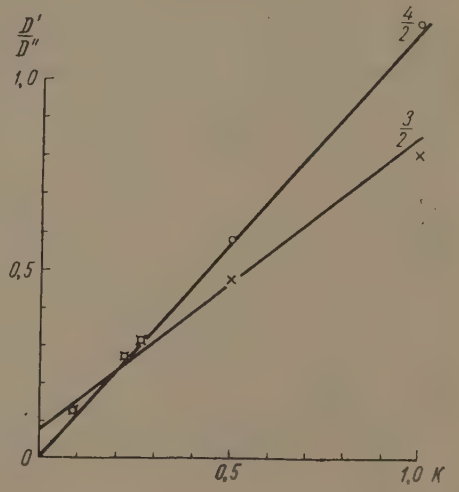


Рис. 2

Если предположить, что во всех изученных растворителях весь энол находится в цис-форме и, кроме того, во всех молекулах энола имеет место внутримолекулярная водородная связь, то график зависимости отношения D'/D'' (равного в этом случае D_3/D_2) от константы равновесия K будет прямой линией, проходящей через начало координат. Как видно из рис. 2 (прямая 3/2), для ацетоуксусного эфира это предположение подтверждается.

К. Мейер нашел следующую эмпирическую формулу зависимости кето-энольного равновесия от свойств кето-энола и растворителя:

$$K_T = EL,$$

где K_T — константа равновесия, E — энолизируемость кетона и L — энолизирующая способность растворителя.

Впоследствии эта формула была выведена Кабачником [6] с использованием теории кислот и оснований.

Рассматривая более общий случай равновесия, когда энольная форма может иметь как цис-, так и транс-форму, Кабачник, Иоффе и Вацуро [7] приходят к выражению:

$$K_T = EL + E'L'. \qquad (1)$$

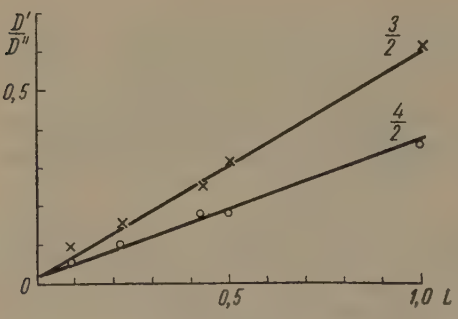
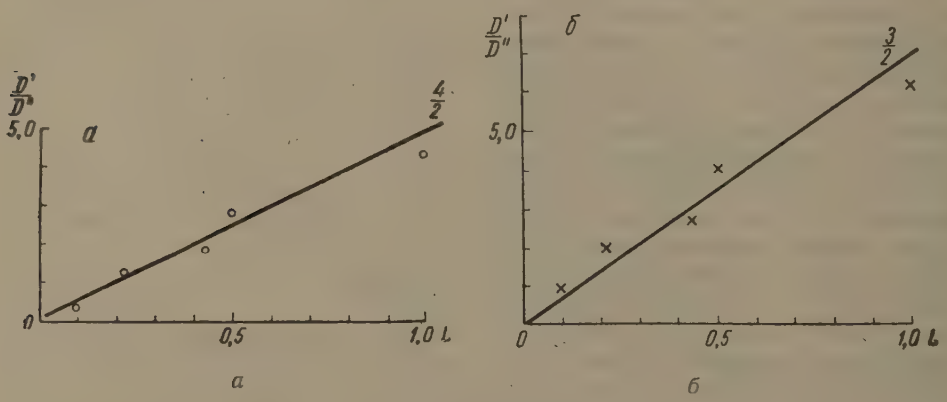


Рис. 3

Здесь E и E' — энолизируемости кетонных форм в сторону цис- и соответственно транс-энольных форм. E и E' не зависят от растворителя и определяются строением кето-енола. L и L' —энолизирующие способности растворителя; они зависят только от растворителя. Эти величины (общие для всех кето-енолов) равны константам таутомерного равновесия веществ, принимаемых за стандарт цис- и транс-энолизации. При отсутствии транс-энолизации $E' = 0$, и формула (1) превращается в известную формулу К. Мейера.

Экспериментальное химическое исследование ряда кето-энольных соединений показало [7], что вещества, способные только к цис-энолизации (цис-фиксированные энолы), строго следуют формуле Мейера. На графике $K_T = f(L)$ для всех этих веществ хорошо соблюдается линейная зависимость К. Мейера (прямые проходят через начало координат).

Для веществ, которые имеют только транс-энольную форму (транс-фиксированные энолы), константа равновесия не зависит от растворителя.



а б

Рис. 4

Из этих двух серий опытов следует, во-первых, обоснование указанного выше выбора ацетоуксусного эфира в качестве стандартного вещества при цис-энолизации и, во-вторых, что L' — величина постоянная. Тогда вместо формулы (1) оказалось возможным написать [7]:

$$K_T = EL + E_1. \qquad (2)$$

Таким образом, кето-енолы, в растворах которых содержатся как цис-, так и транс-энольные формы, характеризуются также линейной зависимостью K_T от L, но прямые в этом случае не проходят через начало координат, отсекая на оси ординат отрезок, численно равный E_1.

Как следует из вышеизложенного, зависимости отношения D_1/D_2 от константы равновесия ацетоуксусного эфира должны быть линейными.

Как видно из рис. 3, 4, а и *б*, экспериментальные точки для этилового эфира циклопентанонкарбоновой кислоты (рис. 3) и этилового эфира циклогексанонкарбоновой кислоты (рис. 4) достаточно хорошо ложатся на прямые, которые проходят через начало координат.

На этих же графиках отложены также отношения D_3/D_2, которые пропорциональны отношению количеств цис-энола и кетона. Как и следовало ожидать, соответствующие точки также лежат на прямой, проходящей через начало координат.

Из соединений, в которых из-за стерических препятствий имеется в основном транс-энол, нами исследовался α-втор. бутилацетоуксусный эфир. Выбор этого вещества определился тем, что оно содержит сравнительно

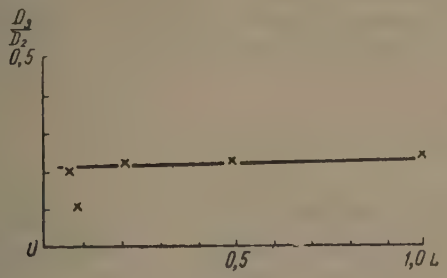


Рис. 5

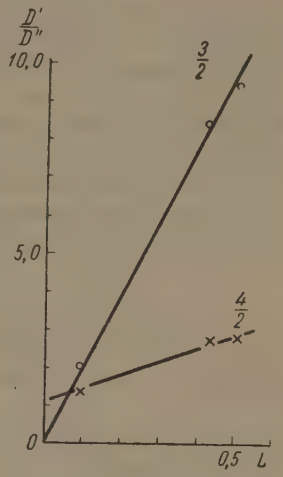


Рис. 6

много энола и растворяется в перечисленных ранее растворителях. В спектрах этого соединения, кроме двух полос карбонильных групп, присутствует только одна полоса, которую мы относим C=C группе. Оказалось, что отношение оптических плотностей этой и любой из двух кетонных полос остается постоянным для исследованных растворителей, т. е. прямая практически параллельна оси абсцисс (рис. 5). Интересно отметить, что точка хлороформа, выпадающая на нашем графике, оказывается аномальной и в химических опытах.

Представляло также интерес исследовать такое соединение, в котором одновременно существуют как цис-, так и транс-энольные формы. В качестве такого вещества был взят формилфенилуксусный эфир.

Были исследованы растворы указанного вещества в хлороформе, диэтиловом эфире и четыреххлористом углероде. В этом случае, как следует из обобщенной формулы К. Мейера, прямая зависимости

$$\frac{D_4}{D_2} = f_1(L)$$

не должна проходить через начало координат, тогда как прямая

$$\frac{D_3}{D_2} = f_2(L)$$

пройдет через начало. Рис. 6 показывает, что эти соображения действительно подтверждаются опытом.

Если взять отношения ординат точек прямых D_3/D_2 и D_4/D_2 для одного и того же растворителя, то они, очевидно, дадут

$$\frac{D_3}{D_4} \sim \frac{C_{\text{цис}}}{C_{\text{цис}} + C_{\text{транс}}},$$

где $C_{\text{цис}}$ и $C_{\text{транс}}$ — концентрации, определенные химическими методами

[7]. Отношения $\frac{D_3}{D_4} : \frac{C_{\text{цис}}}{C_{\text{цис}} + C_{\text{транс}}}$ оказываются постоянными и тем самым подтверждают, что и в этом случае $\varepsilon_3/\varepsilon_4$ не зависят от растворителя.

Выводы

1. Получены инфракрасные спектры ацетоуксусного, α-втор. бутилацетоуксусного, циклопентанон- и циклогексанонкарбоновых эфиров и формилфенилуксусного эфира в хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде и гексане.

2. Количественные измерения кето-энольного равновесия химическим методом и при помощи инфракрасных спектров поглощения хорошо согласуются один с другим.

3. Спектроскопические данные подтверждают также обобщенную формулу для константы равновесия кето-цис-транс-энольной таутомерии.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР
ИЭОС Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Bratoz S., Hadzi D., Rosmi G., Trans. Faraday Soc., **52**, 464 (1956).
2. Le Fevre R. J. W., Welsh H., J. Chem. Soc., 2230 (1949).
3. Rasmussen R. S., Tunnicliff D. D., Brattain R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1068 (1949); Leonard N. J., Gutowsky H. S., Middleton W. J., Petersen E. M., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4070 (1952).
4. Kenji Kuratani, Rept. Inst. Sci. Technol. univ. Tokyo., **5**, 25 (1951); Chem. Abstr., 1354 (1952).
5. Шигорин Д. Н., Ж. физ. химии, **24**, 924 (1950).
6. Кабачник М. И., Докл. АН СССР, **83**, 407, 859 (1952).
7. Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Вацуро К. В., Изв. АН СССР, Химич. серия, *6*, 755 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. БАБУШКИН

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящем сообщении дано краткое изложение трех работ, посвященных исследованию строения молекулярных соединений. Две из них относятся к изучению комплексных соединений трехфтористого бора с некоторыми азот- и кислородсодержащими молекулами, одна — к исследованию влияния кристаллизационной воды на структуру пара- и метавольфраматов натрия.

1. Молекулярные соединения $F_3B \cdot NH_3$ и $F_3B \cdot ND_3$*

Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния этих соединений были получены в нашей лаборатории. Расчет силового поля и колебательных спектров был выполнен И. Ф. Ковалевым и проводился на основе моделей C_{3v} для $F_3B \cdot NH_3$ и $F_3B \cdot ND_3$ и C_s для $F_3B \cdot NH_2D$ и $F_3B \cdot NHD_2$. Спектры последних двух веществ использовались для проверки правильности расчета.

Интерпретация фундаментальных частот $F_3B \cdot NH_3$ и $F_3B \cdot ND_3$ проверена применением правила произведений: экспериментальные отношения квадратов частот колебаний, соответствующих типам симметрии A_1, и E этих соединений, превышают теоретические лишь на 0,010 и 0,013 соответственно.

При расчете частот на основе полученных силовых постоянных вековые уравнения (за исключением уравнений симметрии типа A для $F_3B \cdot NH_2D$ и $F_3B \cdot NHD_2$) решались при помощи электронной счетной машины БЭСМ АН СССР. Значения вычисленных частот колебательных спектров находятся в хорошем согласии с экспериментальными: среднее абсолютное отклонение составляет 11 $см^{-1}$.

Таким образом, на основе принятой модели C_{3v} удалось вполне удовлетворительно рассчитать и интерпретировать колебательные спектры молекулярного соединения $F_3B \cdot NH_3$ и его дейтеропроизводных и вычислить потенциальную функцию.

Полученное значение силовой постоянной связи B—N, равное $4{,}4 \cdot 10^5$ дин $см^{-1}$, показывает, что последняя является достаточно прочной; активность в спектре комбинационного рассеяния частоты, соответствующей колебаниям B—N, свидетельствует о ковалентном характере этой связи.

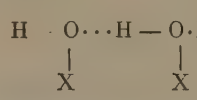
2. О строении молекулярных соединений трехфтористого бора с метанолом, этанолом и водой **

Трехфтористый бор образует с водой и спиртами два рода молекулярных соединений: в одном на одну молекулу F_3B приходится одна молеку-

* Соавторы работы: А. А. Бабушкин, И. Ф. Ковалев, В. М. Емельянова.

** Соавторы работы: А. А. Бабушкин, Л. А. Грибов, Н. Г. Гусева, В. М. Емельянова.

ла воды или спирта (1 : 1), в другом — две молекулы воды или спирта (1 : 2). Мирвайн и Панвитц [1] предполагали, что в последнем случае вторая молекула адденда присоединяется к комплексу (1 : 1) посредством водородной связи типа



где X = H или R.

В настоящее время некоторыми авторами [2] разделяется представление Паушкина [3] о строении этих комплексов, согласно которому молекулярные соединения (1 : 2) следует рассматривать как соединения типа оксониевых:

$$[H_2O]^+[F_3B\cdot OH]^-,\ [R\cdot OH_2]^+[F_3B\cdot OR]^-.$$

На этом основании нельзя считать, что структура рассматриваемых молекулярных соединений окончательно установлена.

Результаты исследования

Тщательные поиски поглощения, специфического иону оксония, для соединений $F_3B\cdot 2ORH$ оказались безуспешными. При этих измерениях в области спектра 2200÷3800 $см^{-1}$ толщины поглощающих слоев изменялись от 5 до 400 μ; записывался спектр поглощения также и при пониженной до —20° температуре. Для комплексов со спиртами было обнаружено поглощение, обусловленное валентными колебаниями CH-связей, и для каждого из исследованных соединений — поглощение при частоте 3565 $см^{-1}$. Поглощения при более высоких волновых числах не было обнаружено.

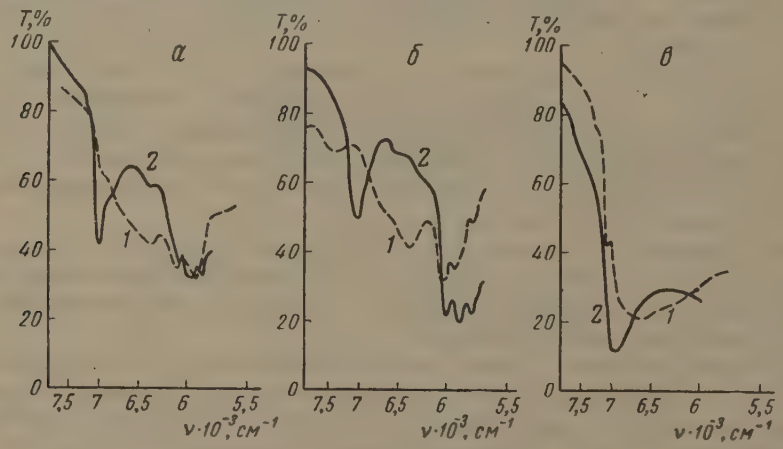


Рис. 1. Спектры поглощения молекулярных соединений в области 5700÷7500 $см^{-1}$. По оси ординат отложена прозрачность T. *а*: *1* — $F_3B\cdot CH_3OH$, *2* — $F_3B\cdot 2\ CH_3OH$; *б*: *1* — $F_3B\cdot C_2H_5OH$; *2* — $F_3B\cdot 2\ C_2H_5OH$; *в*: *1* — $F_3B\cdot H_2O$, *2* — $F_3B\cdot 2\ H_2O$

Исследование спектров поглощения молекулярных соединений в области первого обертона валентных колебаний OH (рис. 1) показало резкое отличие спектров соединений $F_3B\cdot 1ORH$ от спектров соединений $F_3B\cdot 2ORH$. Спектры первого класса соединений представлены широкой полосой поглощения с полушириной $\Delta\nu_{1/2}\sim 450$—550 $см^{-1}$; максимумы поглощения этих полос соответствуют волновым числам 6350, 6335 и 6500 $см^{-1}$ для молекулярных соединений трехфтористого бора с метанолом, этанолом и водой соответственно. Имеется также слабое поглощение

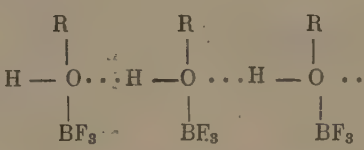
в области 7180÷7300 $см^{-1}$, однако совершенно отчетливо оно выражено только для комплекса $F_3B \cdot C_2H_5OH$. Спектры поглощения второго класса соединений характерны наличием узкой полосы поглощения с полушириной $\Delta\nu_{1/2} \sim 90—180$ $см^{-1}$; максимуму поглощения этих полос отвечает одно и то же волновое число 6985 $см^{-1}$.

Обсуждение экспериментальных результатов

1. Отсутствие спектрального проявления иона оксония свидетельствует о том, что оксониевая форма или совсем не реализуется в исследуемых молекулярных соединениях, или ее концентрация ничтожно мала.

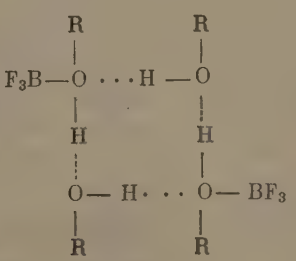
2. Сопоставление волновых чисел основных и первого обертона валентных колебаний ОН метанола, этанола и воды в отсутствии ассоциации (разбавленные растворы и пары) со значениями частот, отвечающих максимумам полос поглощения молекулярных соединений (1 : 2), приводит к заключению, что эти соединения ассоциированы между собой посредством водородной связи. Широкие полосы поглощения молекулярных соединений (1 : 1) также обусловлены их ассоциацией путем водородной связи.

3. Различие в ширине полос и в значении волновых чисел, отвечающих их максимумам, у исследованных молекулярных соединений (1 : 1) и (1 : 2) следует приписать различию характера образования водородной связи. Принимая во внимание литературные данные о характере ассоциации спиртов и воды, нам представляется естественным связать происхождение широкой полосы поглощения с полимерной ассоциацией соединений (1 : 1) типа



(I)

Эта форма ассоциации предполагает наличие концевых ОН групп. В полученных спектрограммах они проявляются в виде слабой полосы поглощения с максимумом около 7200 $см^{-1}$. Существование узкой полосы поглощения в молекулярных соединениях (1 : 2) мы связываем с ассоциацией двух комплексов, в которых четыре водородные связи образуют замкнутый цикл:



(II)

В этом образовании все связи являются полностью насыщенными, и оно не обладает способностью к дальнейшей ассоциации. Вследствие кольцевого характера эта структура является стабильным образованием, что, с одной стороны, объясняет сдвиг и узость полосы, а с другой, находится в соответствии с более высокой химической стабильностью соединений (1 : 2) по сравнению с соединениями (1 : 1). Отсутствие полос поглощения, характерных для концевого гидроксила (не участвующего в водородной связи) как в области основных, так и в области частот первого обертона валентных колебаний ОН, является дополнительным свидетельством реальности структуры II.

3. Влияние воды на строение пара- и метавольфраматов натрия *

Спектры гидратов паравольфраматов натрия

Были исследованы инфракрасные спектры поглощения паравольфраматов натрия ($5Na_2O \cdot 12WO_3$), содержащих $28H_2O$, $19H_2O$, $9H_2O$, $4H_2O$, $2H_2O$, а также безводный паравольфрамат. Исследование проводилось в двух спектральных областях: в области валентных и деформационных колебаний вольфраматного иона (700÷1700 $см^{-1}$) и в области, наиболее благоприятной для изучения состояния воды в этих соединениях (3000÷3800 $см^{-1}$). Исследование полосы поглощения воды в области около 3 μ показало, что резкое изменение ее координации наступает при переходе от 19-водного гидрата к 9-водному гидрату паравольфрамата, (рис. 2). Это изменение координации воды вызывает изменение стро-

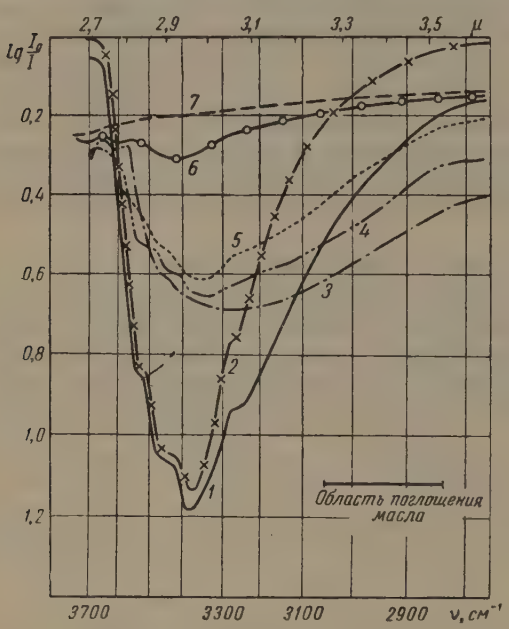


Рис. 2. Спектры поглощения различных гидратов паравольфрамата натрия в области 3700÷2800 $см^{-1}$: *1* — 28-водный, *2* — 19-водный, *3* — 9-водный, *4* — 4-водный, *5* — 2-водный, *6* — 0,2 H_2O на моль $Na_{10}W_{12}O_{41}$, *7* — безводный. Горизонтальный отрезок показывает область поглощения масла

ения паравольфраматного иона: дискретная структура спектра поглощения в области 700÷850 $см^{-1}$, характерная для 28-водного и 19-водного гидратов, не наблюдается у 9-водного и более низших гидратов паравольфрамата натрия. В гидрате с 0,2 H_2O на моль $Na_{10}W_{12}O_{41}$ и в полностью обезвоженном образце структура спектра в этой области вновь проявляется, однако ее характер отличается от структуры исходного 28-водного паравольфрамата.

Сопоставление спектров поглощения 28-водного гидрата паравольфрамата натрия со спектрами его растворов в D_2O (95,5 % концентрации по D_2O) (рис. 3), записанными через различные промежутки времени после растворения и после нагревания, показывают, что изотопный обмен водорода воды, входящей в комплекс, на дейтерий воды растворителя идет ступенчато, причем отдельные ступени обмена связаны с различными областями спектрального проявления обменивающейся воды. Эти опыты позволяют сделать заключение, что в 28-водном гидрате паравольфрамата натрия существуют три формы координаций воды, причем одна из них осуществляется в форме гидроксила, непосредственно связанного с атомом вольфрама (W—OH···). Последнее заключение основано на том, что в спектре поглощения воды проявляется узкая полоса поглощения, максимум которой соответствует волновому числу 3560 $см^{-1}$.

* Соавторы работы: А. А. Бабушкин, Г. В. Юхневич, Ю. В. Березкина, В. И. Спицын.

Спектры гидратов метавольфраматов натрия

Исследовались спектры поглощения метавольфраматов натрия ($Na_2W_4O_{13}$), содержащих $10H_2O$, $7H_2O$, $2H_2O$, и безводный метавольфрамат натрия. Полоса поглощения воды в области 3 μ в исследованных гидратах состоит из двух компонент — широкой (волновое число максимума 3400 $см^{-1}$) и узкой, максимум которой отвечает 3560 $см^{-1}$ *. Полоса в целом не изменяет своей формы при переходе от высшего к более низким гидратам: при этом переходе уменьшается лишь общая интенсивность полосы и несколько возрастает интенсивность узкой полосы по сравнению с широкой. Эта неизменность формы полосы поглощения воды, по нашему мнению, свидетельствует о том, что координация воды в исследованных гидратах не изменяется при постепенном обезвоживании исходного образца.

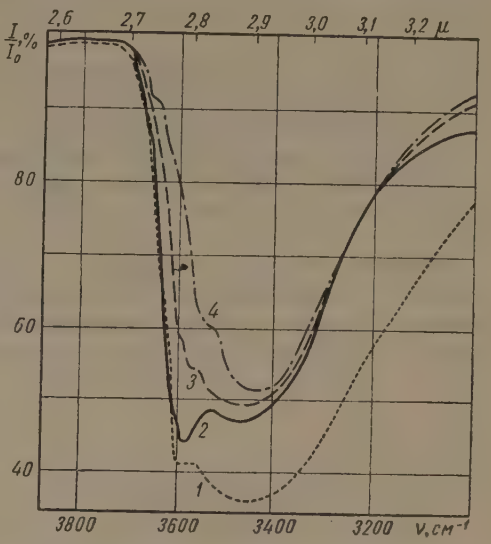


Рис. 3. Спектры поглощения 28-водного паравольфрамата и его растворов в D_2O: *1*— твердый паравольфрамат в масляной эмульсии *2*— непосредственно после растворения, *3* — после прогрева при 60° в течение 2 час, *4* — через 10 суток после растворения. Спектры записаны на ИКС-2

Спектры поглощения в области частот валентных и деформационных колебаний аниона метавольфрамата также не изменяют своего характера при переходе от высшего к низшему из исследованных гидратов, несколько изменяется лишь относительная интенсивность отдельных полос поглощения. Это постоянство характера спектра свидетельствует о неизменности строения аниона исследованных гидратов метавольфрамата натрия.

Сопоставление результатов изучения различных гидратов пара- и метавольфраматов натрия позволяет сделать общее заключение, что в данном исследовании установлена непосредственная связь между координацией воды в комплексе и структурой аниона изополисоединений: изменение координации воды при обезвоживании изменяет структуру аниона; сохранение постоянства типа координации воды оставляет неизменной структуру комплекса.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Meerwein H., Pannwitz W., J. Prakt. Chem., **141**, 123 (1934).
2. Creenwood N., Martin R. L., Quart. Reviews, 8, 8 (1954).
3. Паушкин Я. М., Ж. прикладн. химии, **21**, 1207 (1948).

* Так же как и в случае паравольфрамата натрия, полосу поглощения с волновым числом 3560 $см^{-1}$ следует отнести к валентному колебанию гидроксила, непосредственно связанного с атомом вольфрама (W — OH···).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. М. ГРЯЗНОВ, В. Д. ЯГОДОВСКИЙ и В. И. ШИМУЛИС

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ

Пленки металлов, получаемые возгонкой в высоком вакууме, отличаются от металлических катализаторов, приготовленных другими способами, высокой чистотой поверхности. Однако каталитическая активность пленок невысока и мало устойчива во времени, особенно при повышенной температуре. Для быстрого определения глубины превращений, катализируемых пленками, нами применены оптические кюветы, на стенки или окна которых можно нанести в вакууме пленку металла. Если одно из веществ, участвующих в каталитическом превращении, обладает в некотором интервале частот гораздо большим коэффициентом поглощения, чем остальные, то за ходом процесса можно следить по изменению во времени оптической плотности смеси паров реагентов в этом интервале частот. При использовании спектрометра с записью спектра пером можно получить кривую зависимости оптической плотности при данной частоте от времени, по которой нетрудно судить о кинетике реакции.

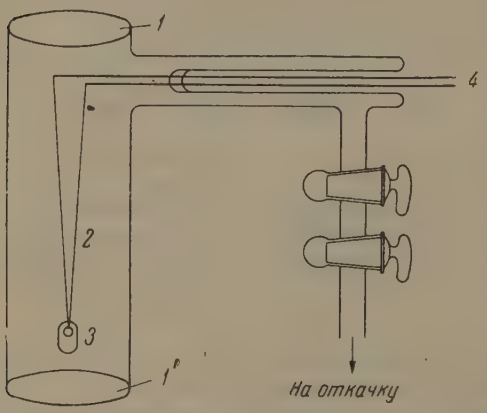
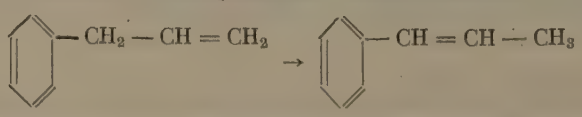


Рис. 1. Цельнопаяная кварцевая кювета для спектроскопического изучения каталитических превращений на пленках металлов

При помощи ультрафиолетовых спектров поглощения нами исследована кинетика реакции изомеризации аллилбензола в пропенилбензол



на пленках палладия, возогнанных в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Пленки палладия получались на стенках цельнопаянной кварцевой кюветы длиной 150 мм с окнами *1* и *1'* диаметром 40 мм (рис. 1).

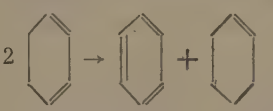
Во время возгонки металла палладиевая проволока *2* удерживалась около оси кюветы грузиком *3*, который одновременно экранировал нижнее окно кюветы. Верхнее окно защищали от осаждения палладия молибденовые вводы *4*. После получения зеркальной пленки палладия толщиной около 1000 Å закрывали оба крана кюветы, последнюю отрезали от вакуумной установки, юстировали перед щелью монохроматора и снова припаивали. Висевший на палладиевой проволоке грузик опускался на стенку кюветы и не мешал прохождению света.

Для записи спектров поглощения смесей паров аллилбензола и пропенилбензола, образующихся в ходе каталитической изомеризации, ис-

пользовался зеркальный монохроматор ЗМР-2 с фотоэлектрической регистрацией спектра. В конструкции ЗМР-2 не была предусмотрена защита фотоэлемента от постороннего света, что сильно затрудняло работу. Записи спектров улучшились после установки между выходной щелью и приемником светонепроницаемого рукава с подвижной заслонкой. Заслонка позволяла начинать и кончать запись при точно известных длинах волн.

Изучение спектров смесей паров аллилбензола и пропенилбензола различного состава при постоянном общем давлении, равном 0,65 мм. рт. ст., показало, что присутствие паров аллилбензола практически не сказывается на поглощении в области 2550 Å, и оптическая плотность линейно увеличивается с ростом давления паров пропенилбензола. Это облегчало определение зависимости глубины изомеризации аллилбензола от условий опыта по кривым изменения оптической плотности с момента начала опыта. Подробное описание методики и полученных результатов опубликовано в [1].

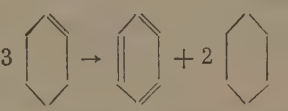
В той же кювете была изучена кинетика превращения 1,3-циклогексадиена в бензол и циклогексен:



(1)

Эта реакция на пленке палладия протекает нацело за несколько минут даже при комнатной температуре, но спектроскопический метод позволил определить кинетический порядок *.

Гораздо медленнее происходит превращение образующегося циклогексена в бензол и циклогексан:



(2)

Глубина превращения циклогексадиена определялась по уменьшению поглощения при 271 mμ, где коэффициент погашения паров циклогексадиена велик, а пары бензола, циклогексена и циклогексана не поглощают.

Превращение циклогексадиена исследовалось также на прозрачных пленках палладия, толщиной порядка 100 Å, которые наносились непосредственно на окна цельнопаянной кварцевой кюветы длиной 16 мм. На этих пленках реакция шла с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Опыты проводились также при 85°. До нанесения пленок палладия на окна кюветы была изучена зависимость интенсивности спектра поглощения паров бензола от их давления. Оказалось, что при выбранной экспозиции наиболее интенсивные полосы поглощения уже не появляются, если давление паров бензола ниже 0,3 мм рт. ст. Давление паров бензола, получающегося из циклогексадиена, исходное давление которого составляло 0,5 мм рт. ст., не могло превысить 0,33 мм рт. ст., как видно из уравнений (1) и (2). Следовало ожидать, что даже после полного превращения циклогексадиена в бензол и циклогексан полосы поглощения бензола будут очень слабыми. Однако их интенсивность оказалась почти такой же, как при давлении паров бензола 0,5 мм рт. ст., что может объясняться только повышением коэффициента погашения для бензола, адсорбированного на пленках палладия.

---

* В проведении этих опытов участвовала студентка химического факультета МГУ Хо Дю Ок.

Следует отметить, что при давлении 0,33 мм рт. ст. и длине кюветы 16 мм в световом потоке находилось около $2 \cdot 10^{-7}$ моля паров бензола. Видимая освещенная поверхность пленок палладия на окнах кюветы была равна 14 см². Как показывают наши адсорбционные измерения, поверхность пленок, доступная для адсорбции паров бензола, превышает видимую поверхность приблизительно в 10 раз. Посадочная площадка молекулы бензола близка к 40 Å². Легко найти, что в адсорбированном монослое могут находиться $6 \cdot 10^{-8}$ моля бензола. В условиях наших опытов заполнение монослоя завершалось при давлениях гораздо ниже 0,1 мм рт. ст., а при более высоких давлениях возможна полислойная адсорбция.

Следовательно, поглощение ультрафиолетовой радиации бензолом, находящимся в парах и в адсорбированных слоях на окнах кюветы, при длине кюветы 16 мм было соизмеримым.

Представлялось интересным сопоставить спектры поглощения бензола, полученные при этих условиях и при большей толщине слоя паров. Для этой цели был использован большой дифракционный спектрограф ДФС-3 с дисперсией 2 Å мм$^{-1}$ и теоретической разрешающей силой 144000. Спектры снимались со щелью 0,011 мм и экспозицией 2 час. Источником сплошного спектра служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления. При длине поглощающего слоя 170 мм и давлении паров бензола 0,1 мм рт. ст. в спектре были видны 52 полосы поглощения. Большинство из них мало отличались по ширине от эмиссионных линий железной дуги.

Для определения частот полос поглощения бензола по линиям железной дуги строились дисперсионные графики, которые для интервалов,

Частоты ν (см$^{-1}$) полос поглощения бензола, приведенные к вакууму

Отнесение [2]	Слой 500 мм [3] ν_1	Слой 170 мм (данная работа) ν_2	$\nu_2 - \nu_1$,	Слой 16 мм (данная работа) ν_3	$\nu_3 - \nu_1$,	Слой 16 мм Pd на окнах (данная работа)	$\nu_4 - \nu_1$
1	2	3	4	5	6	7	8
B_0^1	37321,1	37321,7	0,6				
B_0^0	37481,9	37481,8	—0,1				
A_1^0	37616,8	37617,6	0,8				
B_1^1	38245,4	38245,4	0,0				
A_0^2	38281,1	38281,3	0,2				
	38285,2	38284,8	—0,4				
	39292,3	39292,9	0,6				
B_1^0	38407,0	38406,5	—0,5				
A_0^1	38448,4	38447,9	—0,5	38447,7	—0,7	39447,7	—0,7
	38452,4	38452,2	—0,2	38452,1	—0,3	38451,5	—0,9
C_0^0	38523,0	38522,9	—0,1	38522,8	—0,2	38522,5	—0,5
A_0^0	38607,5	38605,6	—1,9				
	38612,2	38611,4	—0,8	38610,3	—1,9	38610,1	—2,1
B_2^1	39168,5	39168,1	—0,4				
A_1^2	39204,5	39206,3	1,8				
	39209,3	39207,9	—1,4				
	39215,6	39215,5	—0,1				
C_1^1	39272,1	39271,8	—0,3				
	39281,4	39279,3	—2,1				
	39287,7	39287,8	0,1				
B_2^0	39330,6	39329,9	—0,7				
	39371,2	39370,9	—0,3	39370,5	—0,7	39371,4	0,2
C_0^2	39376,1	39375,6	—0,5				
	40366,4	40365,4	—1,0				

не превышавших 3 Å, всегда представляли собой прямые линии. В разных областях спектра дисперсия отличалась менее чем на 0,05 Å $мм^{-1}$. Положения линий железной дуги и полос поглощения бензола измерялись компаратором ИЗА-2 с точностью до 0,002 мм. Каждая линия или полоса измерялась 10 раз, результаты отличались от среднего арифметического обычно не более чем на 0,003 мм, что соответствует точности в определении частот $\pm 0{,}4$ $см^{-1}$. Нить микроскопа наводилась на середину линии железа или узкой полосы поглощения бензола. Для широких полос поглощения измерения велись по коротковолновому краю.

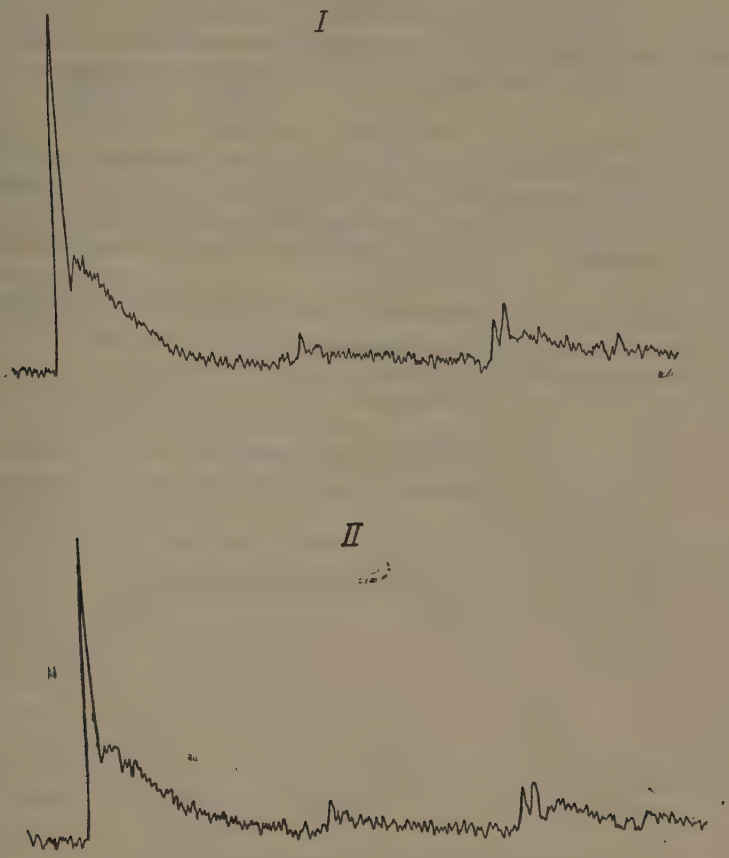


Рис. 2. Микрофотограмма участков спектров поглощения бензола: *I* — при давлении 0,5 мм рт. ст. в кювете длиной 16 мм, *II* — полученного из циклогексадиена на пленках палладия, нанесенных на окна той же кюветы

Результаты некоторых определений частот приведены в графе 3 таблицы. В графе 1 указано отнесение полос поглощения бензола по данным Шпонер, Нордхейм, Скляр, Теллер [2], в графе 2 — частоты, определенные Рэдлом и Беком [3] для слоя паров бензола 500 мм. Для приведенных в таблице полос с резким коротковолновым краем эти авторы оценивают точность своих определений в 1 $см^{-1}$. Для слоя паров бензола длиной 170 мм полученные нами частоты в большинстве случаев согласуются с результатами работы [3] в пределах 0,5 $см^{-1}$. Но для некоторых полос наблюдаются гораздо большие отклонения, как видно из графы 4 таблицы.

Следует отметить, что эти отклонения, как правило, увеличиваются при переходе к спектру паров бензола, полученному в цельнопаянной

кварцевой кювете длиной 16 мм при давлении 0,5 мм рт. ст. Соответствующие частоты даны в графе 5 таблицы.

Был получен также спектр поглощения бензола, образовавшегося в результате каталитического превращения циклогексадиена в течение 15 мин. при 85° на прозрачных пленках палладия, которые были нанесены на окна кюветы длиной 16 мм. Исходное давление паров циклогексадиена было равно 0,5 мм рт. ст. Частоты приведены в графе 7 таблицы.

Выше указывалось, что давление бензола не могло превысить 0,33 мм рт. ст. Однако интенсивности полос поглощения этого спектра, как видно из микрофотограмм рис. 2, почти не отличаются от интенсивностей полос спектра бензола, впущенного в ту же кювету без пленок Pd на окнах, когда давление паров составляло 0,5 мм рт. ст.

Наряду с увеличением коэффициента погашения бензола, адсорбированного на пленке Pd, по сравнению с адсорбированным на кварцевых окнах кюветы, обнаружены небольшие отличия в частотах (графы 5 и 7 таблицы). Этот эффект нуждается в дополнительном исследовании, которое позволит также интерпретировать найденные отличия частот бензола при различных соотношениях между поглощением парами бензола и поглощением его адсорбированными слоями на кварцевых окнах кюветы.

Авторы приносят благодарность В. М. Татевскому за ценные советы.

Лаборатория молекулярной спектроскопии
Химического факультета Московского гос.
университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Шимулис В. И., Ягодовский В. Д., Грязнов В. М., Вестн. Моск. ун-та, *4*, 257 (1957).
2. Sponer H., Nordheim G., Sklar A. L., Teller E., J. Chem. Phys., 7, 207 (1939).
3. Radle W. F., Beck C. A., J. Chem. Phys., 8, 507 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. МОРОЗОВ, А. В. МЕЛЬНИКОВ и Ф. И. СКРИПОВ

МЕТОДИКА СВОБОДНОЙ ЯДЕРНОЙ ИНДУКЦИИ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ В ПРИМЕНЕНИИ К НЕКОТОРЫМ ЗАДАЧАМ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ

В работе [1] была предложена новая методика наблюдения свободной ядерной прецессии, позволяющая распространить исследования этого явления на область очень слабых магнитных полей (магнитное поле Земли). При этом наблюдается затухающий цуг колебаний, индуцируемых в приемной катушке за счет прецессии вектора ядерного намагничивания, возникшей после неадиабатического выключения вспомогательного сильного поля (аппаратура описана авторами в [2]). Вплоть до настоящего времени указанный метод используется почти исключительно для прецизионных измерений слабых полей. Между тем, он представляет безусловный интерес и с точки зрения радиоспектроскопических применений; в частности, высокая естественная однородность земного поля позволяет путем несложных технических средств реализовать весьма высокую абсолютную разрешающую силу (до долей герца).

Предметом настоящего сообщения являются два примера применений указанной методики к задачам радиоспектроскопии. Первая задача состоит в исследовании тонкой структуры ядерно-резонансных сигналов, обусловленной косвенными (через посредство электронной оболочки) взаимодействиями неэквивалентных ядер в молекуле. Как известно [3], характер расщепления в этом случае не зависит от уровня поля, если только остается в силе неравенство $|\nu_A - \nu_B| \gg a/h$ (где a — константа связи, определяющая величину расщепления; ν_A, ν_B — резонансные частоты взаимодействующих типов ядер). Поэтому при исследовании играет роль именно абсолютная разрешающая сила, и переход к слабым полям является оправданным.

В качестве объекта исследования был выбран тройной бутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ) $O=P(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3$. В сильных полях эта молекула дала бы крайне сложную структуру ядерно-резонансного сигнала за счет: а) химических смещений для неэквивалентно расположенных групп протонов, б) косвенных магнитных взаимодействий между этими группами, в) таких же взаимодействий протонов с ядром P^{31}. При переходе к земному полю химические смещения практически исчезают, что, в свою очередь, должно привести к отсутствию расщеплений, вызываемых косвенными магнитными взаимодействиями между группами протонов (п. «б») (невыполнение неравенства $|\nu_A - \nu_B| \gg a/h$). Подобное упрощение спектра, позволяющее выделить взаимные влияния ядер разных типов (в данном случае H^1 и P^{31}), следует отнести к достоинствам методики слабых полей.

В верхней части рис. 1, *а* приведена одна из фотографий сигнала свободной ядерной индукции от образца ТБФ объемом 600 см³. Фотографирование производилось при помощи шлейфового осциллографа при скорости пленки 30 мм сек$^{-1}$ так что отдельные периоды сигнала, имеющего частоту $\nu \approx 2160$ Hz, на снимке не разрешаются. Чтобы замедлить затухание свободной прецессии, образец нагревался до 200°. Как видно из

рисунка, огибающая сигнала обнаруживает ясно выраженную картину биений, указывающую на мультиплетный характер спектра.

Отношение начальной амплитуды сигнала к шуму превышает 40. Поскольку, однако, биения проявляются в основном уже после того, как амплитуда уменьшилась в несколько раз, дальнейшая обработка полученных результатов производилась лишь после тщательного усреднения огибающей сигнала по девяти лучшим снимкам (с предварительным вычитанием среднего уровня шумов). Окончательный вид огибающей, а также оценки вероятной погрешности для различных ее участков, представлены на рис. 1, *а* (внизу). Для перехода к спектру было выполнено численное преобразование Фурье. Полученная мультиплетная структура изображена на рис. 1, *б* *. Нетрудно видеть, что уверенно разрешаются боковые компоненты сигнала, отстоящие от центральной всего лишь на ± 1 Hz (следует отметить, что фактическая разрешающая сила установки еще выше, так что в данном случае наблюдается, в основном, собственная ширина линии).

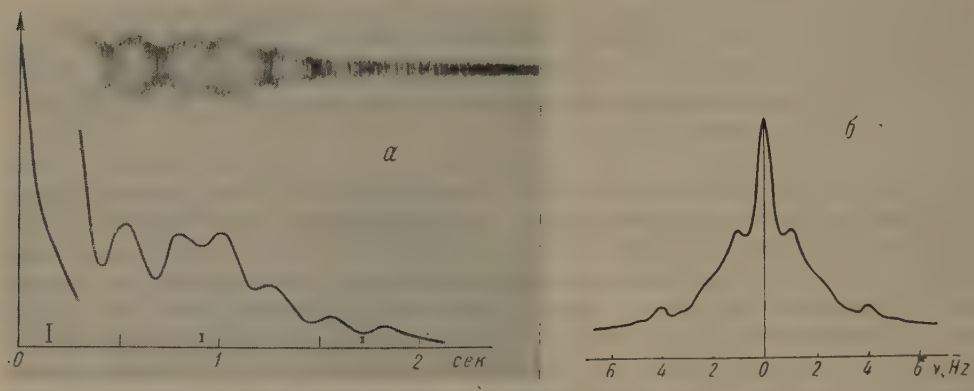


Рис. 1. *а* —Фотография сигнала свободной индукции протонов в ТБФ и его усредненная огибающая (в интервале $t = 0{,}0 \div 0{,}6$ сек масштаб по оси ординат взят в 5 раз меньшим, чем при $t > 0{,}6$ сек); *б* — спектральное представление того же сигнала, полученное путем преобразования Фурье

Поскольку спин ядра P^{31} равен $^1/_2$, любая группа эквивалентно расположенных протонов в молекуле ТБФ должна дать дублетный сигнал. При этом следует ожидать, что центры всех дублетов совпадают, а величина расщепления тем больше, чем сильнее взаимодействие с ядром P^{31}. Поэтому крайние компоненты ($\Delta\nu = \pm 4$ Hz), очевидно, обусловлены протонами трех ближайших к атому P групп CH_2 и т. д. Центральная и самая интенсивная линия спектра образована наложением неразрешенных компонент от наиболее удаленных частей молекулы. Вместе с тем, следует отметить, что при более детальном рассмотрении спектра обнаруживаются некоторые аномалии, не находящие объяснения в рамках указанной выше простой схемы. К ним относится наличие широких максимумов вблизи $\Delta\nu = \pm 2{,}5$ Hz, крайняя медленность спадания спектральной кривой при больших $\Delta\nu$, а также плохое согласие между интегральными интенсивностями наблюдаемых компонент и количеством атомов H в соответствующих группах. Наиболее вероятной причиной возникновения этих аномалий мы считаем не учтенные пока косвенные

* Данные этого этапа работы следует рассматривать как предварительные, так как переход к спектру нуждается в более строгом обосновании, чем это сделано до сих пор. В частности, симметричный характер спектра не был проверен на опыте, а постулировался при выполнении преобразования Фурье (в данном случае симметрию следует ожидать по существующим представлениям о механизме явления).

взаимодействия между протонами. Хотя упоминавшееся выше упрощение спектра при переходе к слабым полям, безусловно, имеет место, все же остается некоторая неэквивалентность протонов, обусловленная различиями их взаимодействий с ядром P^{31}. Наличия этой неэквивалентности, возможно, достаточно для того, чтобы спин-спиновые связи протонов между собой начали заметно влиять на характер спектра. В настоящее время производится теоретический анализ этого случая *.

Вторая часть настоящей работы посвящена вопросу, представляющему интерес для метрологических целей, а также, может быть, для теории магнитной экранировки ядер в молекулах. Как известно, постоянство коэффициента пропорциональности между напряженностью поля и ча-

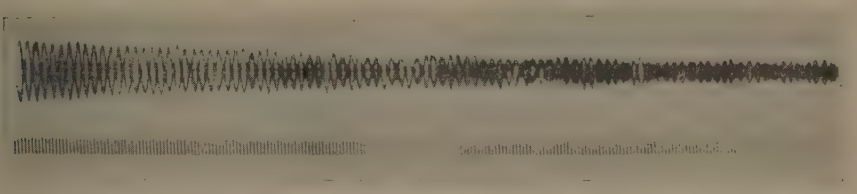


Рис. 2. Биения между прецессиями ядер H^1 и F^{19}. Частота биений около 130 Hz.

стотой ядерной прецессии $k = \gamma(1 - \sigma)/2\pi$ (где γ — гиромагнитное отношение ядра, σ — коэффициент магнитной экранировки ядра электронной оболочкой) хорошо проверено на опыте лишь в диапазоне сильных полей. В слабых полях до настоящего времени исследован недостаточно широкий диапазон значений поля; при этом затруднения, связанные с необходимостью точного измерения напряженности поля, не позволили установить постоянство k с погрешностью, меньшей чем 0,01 % [5, 6]. Поэтому нами было предпринято измерение отношения резонансных частот $\nu(F^{19})/\nu(H^1) = k(F^{19})/k(H^1)$ в магнитном поле Земли и сравнение полученных результатов с данными, имеющимися для диапазона сильных полей. В качестве фторсодержащих веществ использовались $CF_2Cl—CFCl_2$ или $CFCl_3$, а в качестве вещества, содержащего протоны,— дистиллированная вода. Оба образца помещались в одну и ту же приемную катушку, и частота наблюдавшихся биений измерялась путем сравнения с метками времени, одновременно записываемыми другим шлейфом (рис. 2). Использовалась также одновременная регистрация обоих сигналов при помощи двухканальной приемной системы. После усреднения по ряду измерений были получены следующие результаты:

$$CF_2Cl—CFCl_2 \text{ и } H_2O: \quad k(F^{19})/k(H^1) = 0{,}940920 \pm 0{,}000020;$$

$$CFCl_3 \text{ и } H_2O: \quad k(F^{19})/k(H^1) = 0{,}940987 \pm 0{,}000030.$$

В сильных полях Зигбан и Линдштрем [7] получили для $k(F^{19})/k(H^1)$ в $CF_2Cl—CFCl_2$ и воде, соответственно, величину $0{,}940934 \pm 0{,}000015$. Таким образом, расхождение между данными для сильных и слабых полей составляет всего 0,0015 % и находится в пределах ошибок опыта. Можно думать, что $k(F^{19})$ и $k(H^1)$ по отдельности сохраняют постоянную величину (по крайней мере примерно в тех же пределах точности). Действительно, иначе пришлось бы предположить, что изменения $k(F^{19})$ и

* Уже после того, как краткое содержание настоящего доклада было направлено в Оргкомитет XI Всесоюзного совещания по спектроскопии, появилась первая зарубежная статья по исследованию тонких структур ядерного магнитного резонанса в земном поле [4]. Отметим, что авторы этой работы без какой-либо аргументации утверждают, что в слабом поле должна наблюдаться единственная усредненная частота биений. Наши экспериментальные результаты по спектру ТБФ показывают, что это, по крайней мере, не всегда так.

$k(H^1)$ при переходе к слабым полям совершенно одинаковы. Это маловероятно, поскольку различны и вещества и частоты прецессии ядер.

Что же касается пары $CFCl_3$ — вода, то непосредственные данные о ней в сильных полях отсутствуют. Однако из полученных нами результатов можно было вычислить химическое смещение сигнала F^{19} между $CF_2Cl—CFCl_2$ и $CFCl_3$ в земном поле, оказавшееся равным $(0{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}$. Измерение этой величины в сильных полях [8] дало $(0{,}73 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$, т. е. опять-таки имеет место согласие в пределах ошибок опыта. Интересно отметить, что для обнаружения химического смещения в этом случае потребовалось измерить разность двух резонансных частот, равную всего 0,14 Hz.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Packard M., Varian R., Phys. Rev., 93, 941 (1954).
2. Мельников А. В., Морозов А. А., Ротштейн А. Я., Скрипов Ф. И., Смирнов С. В. Ж. техн. физ., 28, 910 (1958).
3. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., 21, 279 (1953).
4. Elliott D. F., Schumacher R. T., J. Chem. Phys., 26, 1350 (1957).
5. Brown R. M., Phys. Rev., 78, 530 (1950).
6. Wilhelmy W., Ann. Physik., 6 Folge, 19, 329 (1957).
7. Siegbahn K., Lindström G., Arkiv Fys., 1, 193 (1949).
8. Бородин П. М., Скрипов Ф. И. Тр. X Всесоюзного совещания по спектроскопии.— Львов, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Г. ЯРОСЛАВСКИЙ и А. Е. СТАНЕВИЧ

ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ПАРОВ H_2O В ОБЛАСТИ 50÷1500 μ (200÷7 $см^{-1}$) *

Вращательный спектр молекулы H_2O изучался рядом авторов [1—5]. Наиболее детально он был исследован в области 18÷135 μ [4, 5], а также в средневолновой инфракрасной области спектра 4,5÷13 μ [6], в которой расположена колебательная полоса поглощения ν_2 молекулы H_2O с центром у 6,26 μ. Анализ вращательной структуры этой полосы дал возможность вычислить энергетические вращательные уровни H_2O для основного колебательного состояния молекулы и уточнить значения молекулярных постоянных.

В последнее время вращательный спектр поглощения H_2O был получен и в более длинноволновой области инфракрасного спектра [7—10], однако он детально не исследовался, а лишь регистрировался с целью проверки работы построенных авторами длинноволновых спектрометров и их градуировки.

В настоящей работе приводятся результаты выполненного нами исследования вращательного спектра H_2O в области 50÷1500 μ при различных давлениях паров воды и оптимальных условиях регистрации спектров.

Регистрация спектров поглощения паров H_2O, находящихся в комнатном воздухе, производилась на вакуумном длинноволновом спектрометре ДИКС-1, разработанном нами ранее [11, 12]. Замена в этом приборе термоэлемента с фотоэлектрооптическим усилителем — оптикоакустическим приемником радиации, разработанным недавно Н. А. Панкратовым [13],— дала возможность воспроизводимо регистрировать на самописце ЭПП-09 спектры поглощения различных объектов в области 50÷1500 μ при максимальном разрешении 0,2—0,3 $см^{-1}$ и средней точности определения волновых чисел 0,02 $см^{-1}$ и интенсивностей — менее 10 %.

Для охвата всей спектральной области 50÷1500 μ в приборе ДИКС-1 были применены пять сменных эшелетт: три эшелетта с постоянными 0,0833, 0,1666 и 0,5 мм (12, 6 и 2 штриха на 1 мм соответственно) были изготовлены в лаборатории Ф. М. Герасимова, а два эшелетта с постоянными 1,5 и 2,5 мм были нарезаны на точном фрезерном станке. Источником радиации для области 50÷100 μ служила платиновая лента, покрытая окисью тория и накаливаемая электрическим током до температуры 1580° К, а для области 100÷1500 μ — ртутная лампа ПРК-4. Для исключения спектров высших порядков и рассеянной коротковолновой радиации использовались: а) селективная модуляция на частоте 9 Hz (компенсированный прерыватель из KBr), б) отражающие фильтры—работающие в нулевом порядке эшелетты с постоянными 0,3, 0,5 и 0,85 мм для интервалов спектра 140÷300, 300÷800 и 50÷1500 μ соответственно, и в) пропускающие фильтры: окно на приемнике из кристаллического кварца толщиной 4 мм и помещенная перед приемником пластинка из полиэтилена толщиной 1 мм, покрытая с обеих сторон толстым слоем скипидарной сажи. При работе в области 50÷200 μ применялись также кристаллические «остаточные» отражатели. Применение всех перечисленных методов фильтрации обеспечило снижение количества рассеянной радиа-

* Подробно см. «Оптика и спектроскопия», 5, 384 (1958).

Волновые числа и длины волн полос поглощения вращательного спектра H_2O

50—100 μ

Значения наблюден. ν, см⁻¹	Значения наблюден. λ, μ	Значения вычислен. ν, см⁻¹	Переходы $J''_\tau \to J'_\tau$	Значения наблюден. ν, см⁻¹	Значения наблюден. λ, μ	Значения вычислен. ν, см⁻¹	Переходы $J''_\tau \to J'_\tau$
		214,64	$9_{-7}—10_{-7}$			155,61	$8_2 —8_4$
214,35	46,653	213,98	$6_{-2}—7_{-2}$			154,12	$9_1 —9_3$
		212,71	$9_{-6}—10_{-8}$	153,50	65,147	153,47	$5_{-3}—6_{-3}$
		212,66	$10_{-9}—11_{-11}$			152,43	$10_{-7}—10_{-5}$
		212,66	$10_{-10}—11_{-10}$			151,28	$6_{-3}—7_{-5}$
208,40	47,985	208,41	$4_{-1}—5_1$	150,50	66,445	150,49	$2_1 —3_3$
		202,92	$3_2—4_4$			149,89	$10_0 —10_2$
202,80	49,310	202,76	$3_3—4_3$	149,10	67,069	149,10	$2_2 —3_2$
		202,47	$5_{-1}—6_{-1}$	145,00	68,966	144,97	$10_{-8}—10_{-6}$
		200,00	$10_4—10_{-6}$			141,50	$8_{-7}—8_{-5}$
200,10	49,975	200,00	$10_3—10_{-5}$	140,65	71,098	140,64	$4_{-2}—5_{-2}$
		199,23	$9_5—9_7$	139,70	71,582	139,72	$6_{-6}—7_{-6}$
		199,23	$9_4—9_6$	139,00	71,942	139,04	$6_{-5}—7_{-7}$
		198,39	$8_6—8_8$			138,95	$9_0 —10_{-2}$
		198,39	$8_5—8_7$			138,88	$8_{-3}—8_{-6}$
		198,06	$11_{-8}—11_{-10}$			137,83	$10_{-3}—10_{-1}$
		197,77	$11_{-11}—11_{-9}$			135,86	$9_{-6}—9_{-4}$
		197,62	$9_{-2}—10_{-4}$	135,30	73,910	135,30	$10_{-5}—10_{-3}$
197,55	50,620	197,54	$8_{-6}—9_{-6}$			134,45	$9_{-2}—9_0$
195,90	51,046	195,90	$8_{-3}—9_{-5}$	133,45	74,934	133,44	$6_{-1}—7_{-3}$
		194,39	$9_{-9}—10_{-9}$	132,65	75,386	132,68	$2_{-1}—3_1$
194,38	51,467	194,37	$9_{-8}—10_{-10}$			132,41	$8_{-1}—8_1$
		193,52	$8_{-5}—9_{-7}$			131,98	$5_2 —5_4$
188,25	53,121	188,27	$4_0 —5_0$			131,92	$7_0 —7_2$
183,45	54,511	183,43	$5_{-5}—5_1$			131,91	$6_1 —6_3$
181,43	55,118	181,44	$7_{-5}—8_{-5}$			131,76	$5_3 —5_5$
		179,54	$8_4 —8_6$			131,01	$6_2 —6_4$
		179,54	$8_3 —8_5$	128,65	77,730	128,66	$7_1 —7_3$
		179,32	$9_2 —9_4$	127,00	78,740	127,02	$3_{-1}—4_{-1}$
		179,31	$10_1 —10_3$			126,75	$5_{-2}—6_{-4}$
		179,21	$10_{-9}—10_{-7}$	124,90	80,064	124,97	$7_0 —8_{-2}$
		179,18	$9_3 —9_5$	124,35	80,418	124,32	$9_{-4}—9_{-2}$
		178,83	$10_2 —10_4$			124,10	$8_0 —8_{-2}$
		178,63	$10_{-10}—10_{-8}$	123,00	81,301	123,07	$7_{-6}—7_{-4}$
178,60	55,991	178,59	$7_5 —7_7$	121,90	82,032	122,88	$9_{-7}—9_{-5}$
		178,59	$7_4 —7_6$			121,88	$5_{-5}—6_{-5}$
177,55	56,322	177,58	$3_0 —4_2$			120,50	$8_{-5}—8_{-3}$
176,10	56,786	176,13	$8_{-8}—9_{-8}$	120,13	83,243	120,12	$5_{-4}—6_{-6}$
		176,06	$8_{-7}—9_{-9}$	117,93	84,796	117,92	$7_{-7}—7_{-5}$
173,47	57,647	173,47	$7_{-4}—8_{-6}$			116,90	$9_{-1}—9_1$
		173,46	$3_{-2}—4_0$	116,65	85,726	116,64	$8_{-3}—8_{-1}$
170,35	58,703	170,33	$3_1 —4_1$			111,73	$10_{-2}—10_0$
		169,93	$11_{-8}—11_{-6}$	111,11	90,001	111,11	$2_0 —3_0$
166,65	60,006	166,63	$6_{-4}—7_{-4}$			111,11	$7_{-2}—7_0$
		166,44	$7_{-2}—8_{-4}$	107,78	92,782	107,79	$6_{-1}—6_1$
161,85	61,786	161,82	$4_{-4}—4_2$	107,15	93,327	107,15	$7_{-4}—7_{-2}$
		160,29	$9_{-8}—9_{-6}$			106,12	$5_0 —5_2$
160,20	62,422	160,24	$8_{-1}—9_{-3}$	105,67	94,634	105,68	$6_{-5}—6_{-3}$
		158,96	$9_{-9}—9_{-7}$			105,67	$4_1 —4_3$
157,85	63,351	157,86	$7_{-7}—8_{-7}$			105,37	$8_1 —9_{-1}$
		157,66	$7_{-6}—8_{-8}$	104,53	95,666	104,55	$4_{-4}—5_{-4}$
		156,71	$7_{-2}—7_4$			104,31	$4_2 —4_4$
		156,50	$7_3 —7_5$			104,07	$9_1 —10_{-3}$
		156,44	$6_4 —6_6$			101,55	$5_1 —5_3$
156,45	63,918	156,44	$6_3 —6_5$	100,55+	99,453+	100,53	$4_{-3}—5_{-5}$
		156,40	$8_1 —8_3$			100,12	$10_{-6}—10_{-4}$
		156,30	$9_0 —9_2$			100,03	$8_{-6}—8_{-4}$
		155,88	$10_{-1}—10_1$				

Продолжение таблицы

100—1500 μ

Значения наблюден. ν, см⁻¹	Значения наблюден. λ, μ	Значения вычислен. ν, см⁻¹	Переходы $J''_\tau \to J'_\tau$	Значения наблюден. ν, см⁻¹	Значения наблюден. λ, μ	Значения вычислен. ν, см⁻¹	Переходы $J''_\tau \to J'_\tau$
		99,07	$4_{-1}—5_{-3}$	55,42	180,4	55,43	$2_{-1}—2_1$
99,07+	100,9+	99,02	$1_0—2_2$	53,45	187,1	53,44	$4_{-4}—4_{-2}$
		98,67	$5_0—6_{-2}$			53,15	$9_{-5}—8_1$
		96,16	$6_0—6_2$	52,55	190,4	52,56	$7_{-5}—6_1$
96,15+	104,0+	96,16	$6_{-4}—6_{-4}$			51,42	$5_2—6_0$
		96,05	$6_{-3}—6_{-1}$			50,87	$10_7—11_5$
		94,39	$9_2—10_0$			47,47	$10_{-8}—9_{-2}$
92,58+	108,0+	92,54	$1_1—1_2$	47,04+	212,4+	47,05	$5_{-3}—5_{-1}$
89,53	111,7	89,53	$5_{-4}—5_{-2}$			44,79	$8_{-6}—7_0$
		88,87	$7_{-1}—7_1$			44,56	$9_6—10_4$
		88,71	$5_{-3}—4_3$	44,16	226,5	44,13	$5_1—6_{-3}$
88,04	113,6	88,06	$3_{-3}—4_{-3}$			43,62	$9_{-7}—8_{-1}$
		87,88	$5_{-2}—5_0$			43,28	$7_{-1}—8_{-5}$
		85,67	$9_{-1}—10_{-5}$	42,54	235,1	42,56	$6_3—7_1$
85,61	116,8	85,60	$6_1—7_{-1}$	40,98	244,0	40,98	$2_0—2_2$
		84,71	$8_2—9_{-2}$			40,45	$8_5—9_3$
		84,49	$8_0—9_{-4}$	40,23	248,6	40,25	$4_{-2}—4_0$
82,11	121,8	82,11	$4_{-1}—4_1$			39,59	$7_4—8_2$
81,01	123,4	80,98	$9_{-5}—9_{-3}$			38,80	$7_5—8_2$
79,77	125,4	79,77	$3_{-2}—4_{-4}$	38,80	257,7	38,80	$3_{-1}—3_2$
		79,15	$8_{-2}—8_0$			38,63	$5_3—6_{-1}$
79,00	126,6	78,97	$3_0—3_2$			38,45	$2_1—3_{-1}$
78,22	127,8	78,21	$7_{-5}—7_{-3}$			38,27	$8_{-7}—7_{-3}$
77,50	129,0	77,54	$9_{-3}—9_{-1}$			38,24	$10_9—11_7$
		75,79	$10_{-4}—10_{-2}$	37,13	269,3	37,13	$0_0—1_0$
75,55+	132,4+	75,55	$4_{-3}—4_{-1}$			36,95	$10_{-6}—9_0$
		74,91	$7_1—8_{-3}$	36,65	272,8	36,59	$3_{-3}—3_{-1}$
74,12	134,9	74,09	$5_{-5}—5_{-3}$	32,96	303,4	32,93	$1_0—2_{-2}$
73,28	136,5	73,24	$3_1—3_3$	32,09	311,6	32,26	$4_2—5_{-2}$
72,20+	138,5+	72,21	$2_{-2}—3_{-2}$	30,50	327,9	30,48	$3_2—4_0$
		69,64	$8_{-4}—8_{-2}$			28,99	$9_8—10_6$
69,20	144,5	69,20	$3_0—4_{-2}$	27,81	359,6	27,78	$8_{-2}—9_{-6}$
68,10	146,8	68,13	$4_0—4_{-2}$	25,11	398,2	25,11	$2_{-2}—2_0$
		67,70	$10_5—10_3$			21,67	$8_7—9_5$
67,27	148,6	67,25	$6_{-4}—5_2$			20,63	$4_3—5_1$
		65,87	$8_3—9_1$	18,58	538,2	18,58	$1_{-1}—1_1$
		64,96	$9_4—10_2$			16,61	$7_7—8_3$
		64,01	$3_{-2}—3_0$			16,61	$7_6—8_4$
64,00	156,2	64,01	$4_1—5_{-1}$	16,24	615,8	16,24	$7_{-6}—6_{-2}$
		63,21	$4_{-4}—3_2$			15,83	$4_4—5_0$
		62,81	$9_{-3}—8_{-4}$	15,56	642,7	15,60	$5_4—6_2$
62,33+	160,4+	62,29	$5_{-1}—5_1$	15,01	666,2	14,98	$3_3—4_{-1}$
		60,10	$11_8—12_6$	14,76	677,5	14,74	$6_5—7_3$
59,95+	166,8+	59,95	$7_{-3}—7_{-1}$			14,66	$5_5—6_1$
		59,80	$6_{-4}—6_{-2}$	14,52	688,7	14,53	$6_6—7_2$
58,87+	169,9+	58,87	$6_{-2}—6_0$			13,00	$11_{-8}—10_{-4}$
		57,29	$2_{-1}—3_{-3}$	12,63	791,8	12,67	$3_1—4_{-1}$
57,28+	174,6+	57,29	$6_{-6}—5_0$	10,87	920,0	10,86	$4_0—5_{-4}$
		57,13	$5_{-5}—4_1$			10,78	$9_{-3}—10_{-7}$
55,68	179,6	55,69	$1_{-1}—2_{-1}$			6,12	$2_2—3_{-2}$

ции почти во всей спектральной области до нескольких процентов, за исключением узких областей «блеска» эшелетт, в которых интенсивность фона возрастала.

При получении спектров поглощения находящихся в воздухе парсв H_2O вакуумные камеры осветителя и спектрометра соединялись посредством сильфоновой трубы и производилась откачка всего прибора в целом. Достигалось такое давление воздуха, когда отчетливо разрешались отдельные полосы H_2O и их поглощение было в пределах 30÷80%. При длине поглощающего слоя воздуха в 7,5 м (в приборе ДИКС-1) и от-

носительной его влажности 70—80% при температуре 20° эти условия достигались для средневолнового участка спектра при нескольких десятках миллиметров ртутного столба (а для наиболее длинноволнового участка — при атмосферном давлении).

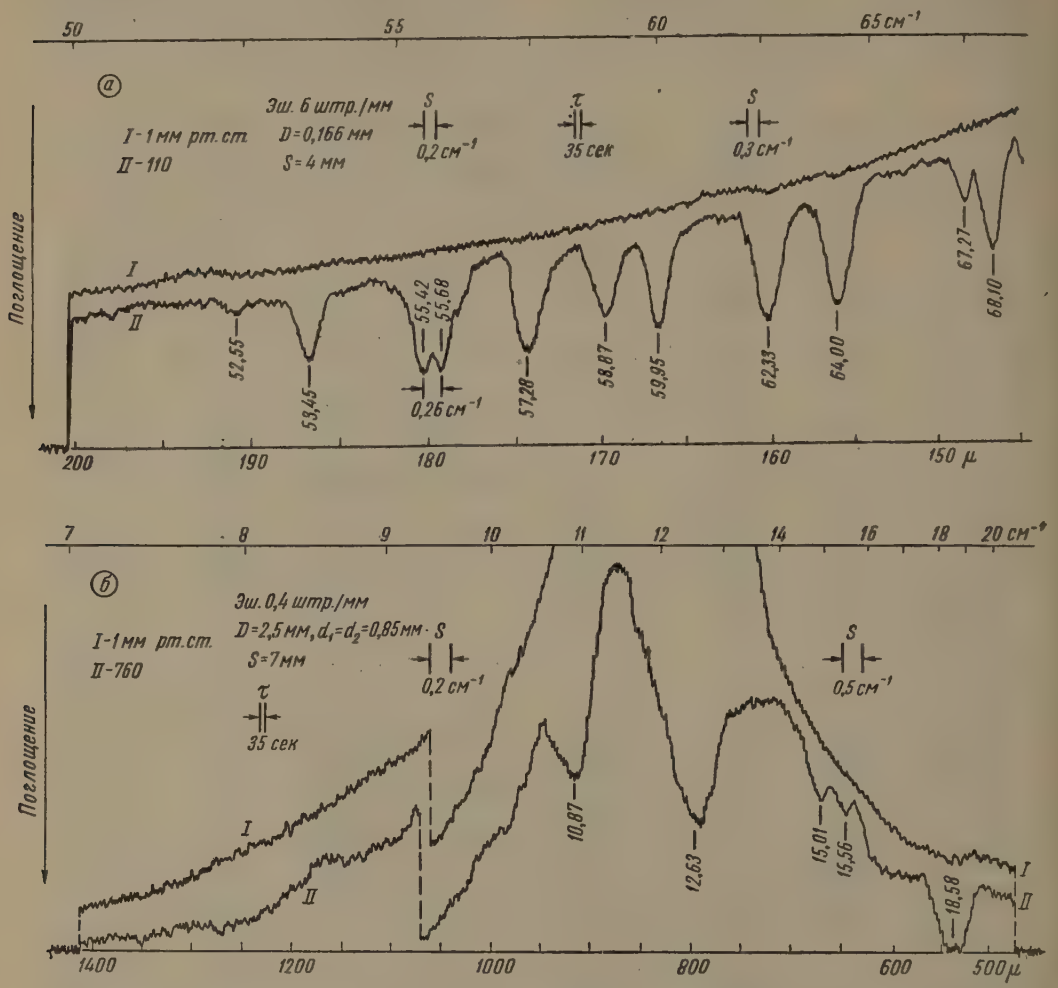


Рис. 1. Спектрограммы паров H_2O в области *а* — 145÷200 μ, *б* — 450÷1450 μ

В качестве примеров на рис. 1 (*а* и *б*) представлены спектрограммы, полученные в областях 145÷200 μ и 500÷1450 μ. Эти кривые иллюстрируют достигнутое спектральное разрешение (0,26 $см^{-1}$ при 180 μ), а также дают представление о скорости сканирования спектра и об отношении сигнала к шуму.

Во всем диапазоне 50÷1500 μ было зарегистрировано 105 полос поглощения, 94 из которых интерпретированы как основные частоты вращательного спектра H_2O, а 11 — как проявление некоторых из основных частот во втором порядке спектра (см. таблицу). Измеренные волновые числа сравнены с волновыми числами, вычисленными из приведенных в [6] значений энергии вращательных уровней молекулы H_2O. Значками «+» в таблице отмечены волновые числа и длины волн полос, которые были получены не только в первом, но и во втором порядках спектра. Как видно из таблицы, расхождение между наблюденными и вычисленными значениями волновых чисел в среднем составляет 0,02 $см^{-1}$, т. е. не превышает ошибки измерений.

На рис. 2 дана схема вращательного спектра H_2O, полученного в области 50÷1500 μ (200—7 см$^{-1}$). Высота жирных вертикальных линий указывает относительную интенсивность отдельных полос. В верхней части спектра вертикальными черточками обозначены рассчитанные значения волновых чисел полос, а треугольниками — теоретические значения относительных интенсивностей некоторых из них [3].

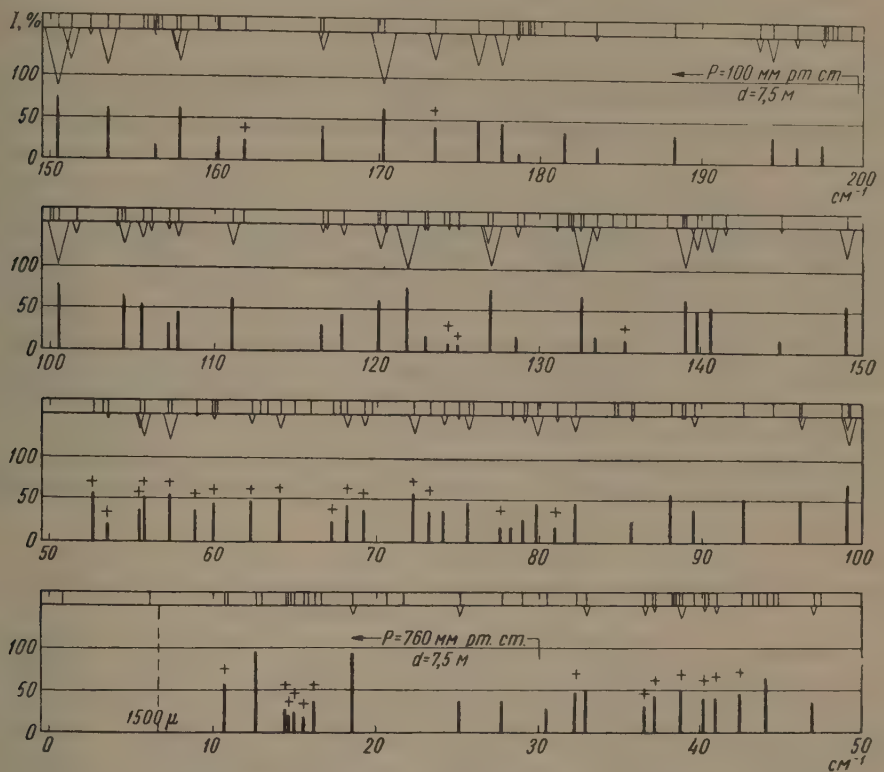


Рис. 2. Схема вращательного спектра молекулы H_2O в области 50÷1500 μ. Полосы, отмеченные крестом, получены впервые

Представляет интерес сравнить полученные результаты с данными других авторов. Если в области частот 200÷75 см$^{-1}$ (50÷136 μ) полученный в настоящей работе спектр мало отличается от спектра, приведенного в [3], и в этой области зарегистрировано лишь семь новых полос, то в наиболее низкочастотной области 75÷7 см$^{-1}$ (136—1500 μ), изучавшейся ранее [7, 9, 10], нами впервые получено 27 полос. Их интерпретация также дана в таблице.

Цитированная литература

1. Mecke R., Baumann W., Freudenburg K., Z. Phys., **81**, 313, 445, 465 (1933).
2. Barnes R. B., Benedict W. S., Phys Rev., **47**, 918 (1935).
3. Randall H. M., Dennison D. M., Ginsburg N., Weber L. R., Phys. Rev., **52**, 160 (1937).
4. Fuson N., Randall H. M., Dennison D. M., Phys. Rev., **56**, 982 (1939).
5. Dennison D. M., Rev. Mod. Phys., **12**, 175 (1940).
6. Benedict W. S., Classen H. H., Shaw J. H., J. Res. NBS, **49**, 91(1952).
7. McCubbin T. K., Sinton W. A., JOSA, **42**, 113 (1952).
8. Oetjen R. A., Haynie W. H., Ward W. M., Hansler R. L., Schauwecker H. E., Bell E. E., JOSA, **42**, 559 (1952).
9. Genzel L., Eckchardt W., Z. Phys., **139**, 578 (1954).
10. Genzel L., Z. Phys., **144**, 311 (1956).
11. Ярославский Н. Г., Желудов Б. А., Станевич А. Е., Оптика и спектроскопия, **1**, 507 (1956).
12. Ярославский Н. Г., Успехи физ. наук, **62**, 159 (1957).
13. Панкратов Н. А., Опт. мех. пром., *3*, 7 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. Г. ВЕСЕЛАГО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ HDSe ИЗ ЕЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО МИКРОВОЛНОВОГО СПЕКТРА

Вращательный спектр молекулы HDSe исследовался при помощи радиоспектроскопа с электрической молекулярной модуляцией. Все измерения проводились при температуре сухого льда и давлении $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. Частота линий поглощения определялась при помощи кварцевого умножителя частоты, контролируемого станцией РВ-71 на частоте 200 kHz. В диапазоне 8000÷43 000 MHz было обнаружено 10 переходов, частоты которых приведены в табл. 1. Для некоторых переходов линии, соответствующие слабо распространенным изотопам селена, не наблюдались. Точность измерения частоты линий равна 10^{-5}, а для некоторых, наиболее сильных $5 \cdot 10^{-6}$. Частоты переходов 10_{55}—10_{56} и 11_{65}—11_{66} измерялись только при помощи объемного волномера, и в этом случае точность несколько ниже.

Таблица 1

Переход	Частоты линий, MHz				
	$HDSe^{82}$	$HDSe^{80}$	$HDSe^{78}$	$HDSe^{77}$	$HDSe^{76}$
1_{10}— 1_{11}	41476,1	41504,5	41534,1	41549,0	41565,4
2_{20}— 2_{21}	9127,75	9138,55	9149,65	9155,85	9161,5
3_{21}— 3_{22}	43058,4	43106,6	43156,8	43183,1	43209,8
4_{31}— 4_{32}	8756,7	8771,05	8786,05	8793,95	8801,85
5_{32}— 5_{33}	33023,0	33075,4	33129,7	33157,4	33188,2
7_{43}— 7_{44}	22184,4	22230,0	22277,6	22302,3	22327,7
9_{54}— 9_{55}	13827,7	13862,65	13899,3	13918,3	13937,8
10_{55}—10_{56}	—	38629	38724	—	—
11_{65}—11_{66}	8215,8	8240,6	8266,6	8280,0	8293,6
12_{66}—12_{67}	—	23249,8	—	—	—

Кроме измерения частот линий, проводилось исследование величины их штарковского расщепления [1] с целью определения дипольного момента молекулы HDSe. При этом оказалось, что дипольный момент равен 0,62 дебая, что находится в резком противоречии с данными работы [2], в которой для молекулы D_2Se был найден дипольный момент, равный 0,24 дебая. Следует отметить, что полученное нами значение 0,62 дебая находится в хорошем согласии с теорией, если воспользоваться кривой зависимости ионного характера связи от электроотрицательности атомов, образующих эту связь [3].

Как видно из табл. 1, наблюдаемые переходы соответствуют переходам с $\Delta J = 0$ (Q-ветвь). Расчет показывает, что в исследованный диапазон волн попадает также ряд переходов с $\Delta J = 1$ (R - и P-ветви), но их интенсивность много меньше, чем у линий Q-ветви. Два перехода Q-ветви $6_{42} \rightarrow 6_{43}$ и $8_{44} \rightarrow 8_{45}$ лежат на частотах около 6000 и 60 000 MHz соответственно и не наблюдались нами, так как находятся за пределами диапазона нашего радиоспектроскопа.

В приближении жесткого асимметричного волчка частота перехода Q-ветви определяется простым соотношением:

$$\nu = \frac{A-C}{2} E'(\varkappa). \qquad (1)$$

Здесь E' $(\varkappa)$ является табулированной функцией [4] от параметра асимметрии молекулы $\varkappa = \frac{2B-A-C}{A-C}$, а A, B и C — величины, обратные моментам инерции молекулы. Так как структура молекулы HDSe характеризуется всего лишь двумя параметрами — длиной связи $r_{Se-H} = r_{Se-D} = r$ и валентным углом H—Se—D, то для их определения достаточно знать частоты всего лишь двух переходов. Однако, если, исходя из рассчитанной таким способом структуры молекулы, определить частоты остальных переходов, то получается большое расхождение с опытными данными. Это говорит о том, что при расчете необходимо учесть поправку, связанную с наличием центробежного возмущения [5]. Соответствующая теория [6] показывает, что в этом случае частота перехода ν_{JK} зависит от семи неизвестных параметров: $\frac{A-C}{2}$, $\varkappa$ и пяти постоянных центробежного возмущения: x_1, x_2, x_3, x_4 и x_5:

$$\nu_{JK} = \frac{A-C}{2} E'(\varkappa)\,[1 + KJ(J+1)\,x_1 + (K-1)\,J(J+1)x_2 + K(K^2+2)\,x_3 +$$

$$+ \begin{cases} -x_5, & \text{если } K=1, \\ x_4 - 2x_5, & \text{если } K \text{ четное}, \\ 4x_4 - x_5, & \text{если } K \text{ нечетное}. \end{cases} \qquad (2)$$

Таким образом, для определения всех неизвестных требуется решение системы семи нелинейных уравнений с семью неизвестными. Так как решение такой системы вручную крайне затруднительно, эта задача была решена при помощи электронной счетной машины БЭСМ. При этом для расчета были взяты частоты следующих семи переходов: 1_{10}—1_{11}, 2_{20}—2_{21}, 3_{21}—3_{22}, 4_{31}—4_{32}, 5_{32}—5_{33}, 7_{43}—7_{44}, 9_{54}—9_{55}.

Полученные в результате вычислений значения неизвестных приведены в табл. 2. Приведенные в таблице значения величины $\frac{A-C}{2}$ имеют абсолютную ошибку ± 3 MHz, а величины $\varkappa$ — $\pm 0{,}00005$. По данным табл. 2 были рассчитаны частоты переходов 10_{55}—10_{56}, 11_{65}—11_{66}, 12_{66}—12_{67}.

В табл. 3 рассчитанные частоты сравниваются с наблюденными, а также даются значения частот, рассчитанных на основании модели жесткого волчка; в этом случае для определения структуры молекулы были взяты переходы 1_{10}—1_{11} и 2_{20}—2_{21}. Все данные в табл. 3 относятся к мо-

Таблица 2

	HDSe^{82}	HDSe^{80}	HDSe^{78}	HDSe^{77}	HDSe^{76}
$\frac{A-C}{2}$, MHz	79744	79760	79782	79785	79799
$\varkappa$	—0,47911	—0,47884	—0,47862	—0,47843	—0,47829
$x_1 \cdot 10^4$	—0,410	—0,439	—0,433	—0,506	—0,466
$x_2 \cdot 10^3$	0,162	0,168	0,166	0,177	0,174
$x_3 \cdot 10^3$	—0,510	—0,519	—0,517	—0,525	—0,533
$x_4 \cdot 10^4$	0,597	0,557	0,591	0,531	0,559
$x_5 \cdot 10^4$	—0,132	—0,122	—0,134	—0,135	—0,101

Таблица 3

Переход	$\nu_{эксп}$, MHz	$\nu_{расч}$, MHz	$\nu_{жест}$, MHz	$\nu_{расч}-\nu_{эксп}$, MHz	$\nu_{жест}-\nu_{эксп}$, MHz
$1_{10}-1_{11}$	41504,5				
$2_{20}-2_{21}$	9138,55				
$3_{21}-3_{22}$	43106,6		43104,2		—2,4
$4_{31}-4_{32}$	8771,05		8801,3		30,25
$5_{32}-5_{33}$	33075,4		33138,4		63,0
$7_{43}-7_{44}$	22230,0		22368,2		138,2
$9_{54}-9_{55}$	13862,65		14043,1		180,45
$10_{55}-10_{56}$	38629	38672	38846	43	217
$11_{65}-11_{66}$	8240,6	8237	8424,5	—3,6	183,9
$12_{66}-12_{67}$	23249,8	23274	23483,3	24,2	233,5

лекуле HDSe[80]. Как видно из таблицы, учет нежесткости молекулы значительно улучшает совпадение расчетных и экспериментальных значений частот. Значения величин $\frac{A-C}{2}$ и $\varkappa$, взятые из табл. 2, можно использовать для расчета структуры молекулы HDSe. Значения $\frac{A-C}{2}$ и $\varkappa$ связаны с r и φ следующими соотношениями:

$$\left.\begin{aligned}\frac{k^2}{\left(\frac{A-C}{2}\right)^2\left[\sqrt{r(1+\varkappa)}+r\right]\left[\sqrt{r(1+\varkappa)}+1+\varkappa\right]} &= \frac{M_1M_2M_3}{M_1+M_2+M_3}\,r^4\sin^2\varphi,\\ \frac{k}{\left(\frac{A-C}{2}\right)\sqrt{r(1+\varkappa)}} &= \left(\sin^2\frac{\varphi}{2}\cdot\frac{4M_1M_3+M_2(M_1+M_3)}{M_1+M_2+M_3}+\cos^2\frac{\varphi}{2}\cdot\frac{M_2(M_1+M_3)}{M_1+M_2+M_3}\right)r^2,\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

где M_1, M_2 и M_3 — массы атомов водорода, селена и дейтерия соответственно, а k — численный множитель. Если брать величину r, выраженную в ангстремах; M_1, M_2 и M_3 — в атомных единицах массы, а $\frac{A-C}{2}$ в мегагерцах, то $k=5{,}05531\cdot10^5$.

Однако попытка решения вышеприведенных уравнений показала, что они несовместны, причем это обстоятельство не может быть объяснено ошибками эксперимента. Для того чтобы сделать задачу разрешимой, приходится предположить, что межатомные расстояния Se — H и Se — D не равны одно другому. Такое предположение физически может быть легко объяснено, если учесть, что в наших расчетах никак не учитывалось наличие нулевых колебаний. Действительно, измеряемые нами частоты пропорциональны $\frac{A-C}{2}$, т. е. $\frac{1}{r^2}$. Из-за наличия нулевых колебаний величина $\frac{1}{r^2}$ гармонически изменяется во времени, и $\frac{A-C}{2}$ оказывается пропорциональной усредненному значению $\frac{1}{r^2}$, т. е. $\overline{\frac{1}{r^2}}$. При дальнейших вычислениях мы определяем уже не $(\bar{r})^2$, а

$$r^2_{эфф}=\frac{1}{\overline{\frac{1}{r^2}}}\neq(\bar{r})^2.$$

Величина этого неравенства безусловно будет различной для связей Se — H и Se — D, которые колеблются с разными частотами и амплитудами.

Предположение о неравенстве эффективных длин связей Se — H и Se — D сразу же позволяет решить нашу задачу, причем получаются следующие значения структурных параметров:

$$r_{Se-D} = 1{,}446 \pm 0{,}001 \text{ Å}, \quad r_{Se-H} = 1{,}452 \pm 0{,}001 \text{ Å},$$

$$\frac{r_{Se-H}}{r_{Se-D}} = 1{,}004 \pm 0{,}001 \text{ Å}, \quad \varphi = 90°.$$

Интересно сравнить эти данные с данными других измерений структуры молекул H_2Se и D_2Se. В работе [7] на основании колебательного спектра для молекулы H_2Se были получены значения $r = 1{,}6$ Å и $\varphi = 90°$. В работе [8] при использовании вращательного инфракрасного спектра H_2Se величина r была определена равной 1,47 Å, а угол φ оказался равным 91°. Наконец, работа [2] содержит результаты вычисления структуры молекулы D_2Se на основании ее вращательного микроволнового спектра. Авторы этой работы, пользуясь различными парами вращательных переходов с низкими J, нашли для r значения в пределах 1,447 — 1,469 Å, а для угла φ — значения от 90,83° до 91,94°. Как видно из приведенных данных, все авторы получили значения r, бо́льшие нашего. По-видимому, это следует объяснить тем, что в работах [2, 7, 8] центробежное возмущение не учитывалось, и поэтому длина связи r соответствует некоторому усреднению по всем вращательным состояниям молекулы. Следует также отметить, что в работах [7, 8], которые выполнены в оптической области, не разрешались линии, соответствующие отдельным изотопам селена, что приводит к дополнительным погрешностям при определении величины r.

В заключение автор искренне благодарит А. М. Прохорова за руководство и неослабевающий интерес к данной работе, а также В. В. Кобелева за помощь при проведении вычислений на электронной счетной машине БЭСМ.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Веселаго В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 620 (1957).
2. Jache A. W., Moser P. W., Gordy W., J. Chem. Phys., **25**, 209 (1956).
3. Townes C. H., Schawlow A. L., Microwave Spectroscopy, p. 236.—McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1955.
4. Townes C. H., Schawlow A. L., Microwave Spectroscopy, приложение IV.— McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1955.
5. Веселаго В. Г., Прохоров А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **31**, 731 (1956).
6. Hillger R. E., Straudberg M. W. P., Phys. Rev., **83**, 575 (1951).
7. Cameron D. M., Sears W. C., Nielsen H. H., J. Chem. Phys., **7**, 994 (1939).
8. Palik E. D., J. Chem. Phys., **23**, 980 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. А. МУХТАРОВ

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ МОЛЕКУЛ $FH_2C—CH_2Cl^{35}$

В работе исследован сантиметровый спектр молекулы фторхлорэтана. Известно, что многие молекулы ряда замещенных этана, в частности, молекулы $H_3C—CH_2F$ и $H_3C—CH_2Cl$ уже были исследованы ранее [1—3].

Рассматриваемая нами молекула представляет особый интерес в связи с тем, что она может находиться в различных изомерных состояниях вследствие вращения одной группы атомов (вокруг ординарной связи) по отношению к другой, причем изменяются моменты инерции молекулы. Нужно отметить, что у ранее изучавшихся молекул при вращении групп атомов вокруг ординарной связи моменты инерции не изменяются. Так как методом радиоспектроскопии определяются вращательные постоянные, которые обратно пропорциональны главным моментам инерции, то, измерив вращательные постоянные, мы можем найти азимутальный угол, т. е. изомерное состояние, при условии, что остальные параметры молекулы (длина связей и углы между связями) нам известны.

Как показывают расчеты, изменение азимутального угла для фторхлорэтана изменяет моменты инерции в значительно большей степени, чем это может иметь место при изменениях межатомных расстояний и углов связей. Поэтому знание вращательных постоянных позволит определить изомерное состояние этой молекулы.

Расчеты частот и интенсивностей линий поглощения вращательных переходов в приближении жесткого асимметричного волчка молекулы фторхлорэтана для различных значений азимутального угла и для двух изотопов хлора показали следующее:

1. В диапазоне 10÷30 kMHz можно ожидать линии с интенсивностью 10^{-6}÷10^{-8} $см^{-1}$.

2. Интенсивности линий, соответствующих транс-изомеру молекулы, малы (10^{-9}÷10^{-11} $см^{-1}$) и поэтому едва ли могут быть обнаружены.

3. Частоты линий отдельных переходов для молекул с изотопом Cl^{35} и Cl^{37} отличаются между собой на десятки и сотни мегагерц. Так как в соединении может быть около 25% молекул с изотопом Cl^{37} [4], то вполне возможно наблюдать линии, относящиеся к молекуле $FH_2C—CH_2Cl^{37}$, но интенсивность их меньше, чем интенсивность линии молекул $FH_2C—CH_2Cl^{35}$.

Для расчетов были приняты следующие структурные данные [1, 3]: межатомные расстояния C—C = 1,54 Å, C—H = 1,1 Å, C—F = 1,375 Å, C—Cl = 1,78 Å; углы связи: для групп атомов CH_2F — угол тетраэдрический (109°28′), для групп CH_2Cl — угол H—C—H = 110°20′, угол H—C—C = 109°49′, угол C—C—Cl = 111°30′.

Ядра атомов хлора имеют спин 3/2 и обладают квадрупольным моментом. Вследствие квадрупольного взаимодействия ядер хлора с электрическим полем молекулы должно иметь место сверхтонкое расщепление линий поглощения.

Из расчета сверхтонкой структуры отдельных линий выяснилось, что разрешение их вполне возможно. Характерной является сверхтонкая структура линии Q-ветви с $\Delta K_{-1} = 1$; $\Delta K_1 = 1$, где при $J \geqslant 4$ наиболее интенсивными являются четыре линии, расположенные попарно, причем отношение расстояний между парами к расстоянию между ли-

ниями, образующими пары, не зависит от параметров молекулы, а определяется только значением J. Поэтому можно определить J наблюдаемого перехода из этих отношений.

При помощи радиоспектроскопа со штарковской модуляцией были экспериментально изучены в диапазоне 10000÷30000° MHz линии поглощения вращательных переходов молекулы фторхлорэтана. Эксперименты проводились при различных давлениях в поглощающей ячейке и при двух температурах — комнатной и температуре сухого льда. Измерение частот проводилось путем сравнения их с частотой гармоник кварцевого генератора, контролируемого стандартом частоты 200 kHz. Точность измерения частоты была 0,1 MHz.

В диапазоне 10000—30000 MHz экспериментально обнаружено более 400 линий различной интенсивности. Для некоторых линий при давлениях $2\cdot10^{-2}\div4\cdot10^{-2}$ мм рт. ст. хорошо разрешается сверхтонкая структура, что и было использовано для их идентификации.

Из отношений сверхтонкого расщепления удалось определить значение J для двух переходов ($J=4\text{—}4$ и $J=5\text{—}5$) Q-ветви. Для частот линий поглощения Q-ветви жесткого асимметричного волчка имеет место следующее выражение [4]:

$$\nu=\frac{A-C}{2}\left[E_\tau^J(\varkappa)-E_{\tau'}^J(\varkappa)\right], \qquad (1)$$

где A и C — вращательные постоянные, $E_\tau^J(\varkappa)$ — значение приведенной энергии, а $\varkappa$ — параметр асимметрии. Функция $E_\tau^J(\varkappa)$ табулирована в работе [5]. Пользуясь (1) и экспериментальными значениями частот линий $J=4\text{—}4$ и $J=5\text{—}5$, были определены значения $A-C$ и $\varkappa$. По этим значениям $A-C$ и $\varkappa$ были вычислены частоты линий Q-ветви $1_{01}-1_{10}$, $2_{02}-2_{11}$, $3_{03}-3_{12}$ и др., которые впоследствии были экспериментально обнаружены вблизи расчетных значений (табл. 1).

Таблица 1

Частоты линий

Переходы	Вычислено, MHz	Наблюдено, MHz	Переходы	Вычислено, MHz	Наблюдено, MHz
$1_{01}-1_{10}$	10729,7	10729,7	$6_{06}-6_{15}$	15504,3	15500,3
$2_{02}-2_{11}$	11155	11155	$3_{13}-4_{04}$	15207	15204,6
$3_{03}-3_{12}$	11815,5	11815,4	$4_{14}-5_{05}$	21983,6	21979,4
$4_{04}-4_{13}$	12737,6	12736,4	$1_{01}-2_{12}$	22236,7	22236,7
$5_{05}-5_{14}$	13954,8	13952,1	$2_{03}-3_{13}$	27788,4	27786,4
			$5_{15}-6_{06}$	28818,2	28812

Из анализа экспериментальных значений сверхтонких расщеплений линии $1_{01}-1_{10}$ были определены значения квадрупольной связи в направлении главных осей χ_a, χ_b и χ_c.

Экспериментально обнаружены и идентифицированы ряд линий R, P-ветви, в частности, линия $1_{01}-2_{12}$ ($\nu=22236,7$ MHz), которая находится вблизи известной линии поглощения молекулы H_2O ($\nu=22235{,}22$ MHz).

Для жесткого асимметричного волчка частота линий поглощения для переходов $1_{01}-1_{10}$ и $1_{01}-2_{12}$ соответственно равны [4]:

$$\nu_{1_{01}-1_{10}}=A-C, \qquad (2)$$

$$\nu_{1_{01}-2_{12}}=A+3C. \qquad (3)$$

Из экспериментально измеренных значений частот этих линий определены вращательные постоянные молекулы $FH_2C-CH_2Cl^{35}$ (табл. 2).

Рассчитанные значения табл. 1 получены на основании вращательных постоянных, найденных из экспериментальных значений частот линии $J=1_{01}-1_{10}$ и $J=1_{01}-2_{12}$.

Как видно из табл. 1, экспериментальные и расчетные значения частот отличаются между собой, причем разность между ними растет с ростом J. По-видимому, это расхождение связано с наличием заметного центробежного возмущения, так как при определении вращательных постоянных не была учтена нежесткость связей.

Из сравнения выяснилось, что общая картина расположения наблюденных линий хорошо согласуется с расчетной картиной для $\alpha = 70°$ (α — угол между проекциями связи C—F и C—Cl на плоскость, перпендикулярную к связи C—C).

В табл. 2 приведены расчетные значения вращательных постоянных и параметра асимметрии $\varkappa$ для различных α. Как видно из таблицы, значения вращательных постоянных, полученных из экспериментальных данных, мало отличаются от расчетных значений для $\alpha = 70°$.

Таблица 2

α	A, MHz	B, MHz	C, MHz	$\varkappa$
		Вычисленные		
0°	11674	4098	3156	—0,7788
60°	13067	3412	2926	—0,904
70°	13737	3238	2856	—0,9296
80°	14599	3069	2782	—0,9514
120°	20470	2544	2503	—0,9954
180°	30655	2344	2240	—0,9927
		Экспериментальные		
	13606,45	3289,9	2876,75	—0,923

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что существует устойчивое изомерное состояние молекулы $FH_2C—CH_2Cl^{35}$ с $\alpha = 70°$. Это так называемый свернутый изомер, который может осуществляться поворотом групп атомов вокруг ординарной связи на 110° из трансконфигурации. Из соображения симметрии следовало бы ожидать поворота на 120° (т. е. $\alpha = 60°$). Отклонение азимутального угла примерно на 10°, по-видимому, связано с сильным отталкиванием атомов фтора и хлора.

Ниже даны параметры χ_i, молекулы $FH_2C—CH_2Cl^{35}$, вычисленные на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 2:

χ_a —23,5 MHz
χ_b — 8,8 MHz
χ_c +32,3 MHz

Отметим, что был экспериментально обнаружен и идентифицирован также ряд линий Q-ветви для молекул $FH_2C—CH_2Cl^{37}$, о которых будет сообщено после окончания обработки экспериментальных данных.

Автор приносит благодарность доктору физико-математических наук А. М. Прохорову за ценные советы в процессе работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Kraitchman J., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **23**, 184 (1955).
2. Барчуков А. И., Мурина Т. М., Прохоров А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **29**, вып. 6 (1955); Оптика и спектроскопия, **4**, 521 (1958).
3. Roselin S., Wagner R. S., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **26**, *6*, 1588 (1957).
4. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия.—Гостехиздат, 1955.
5. Gross P. S., Hainer R. M., King G. W., J. Chem. Phys., **12**, 222 (1944).